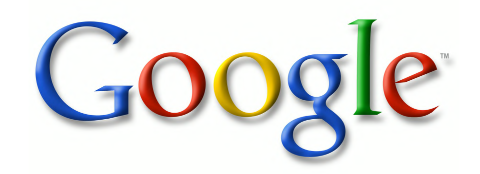


This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

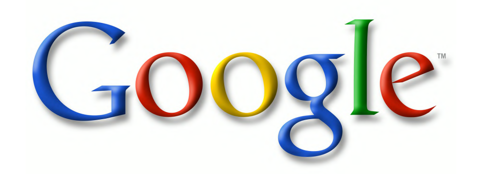
Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`



Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

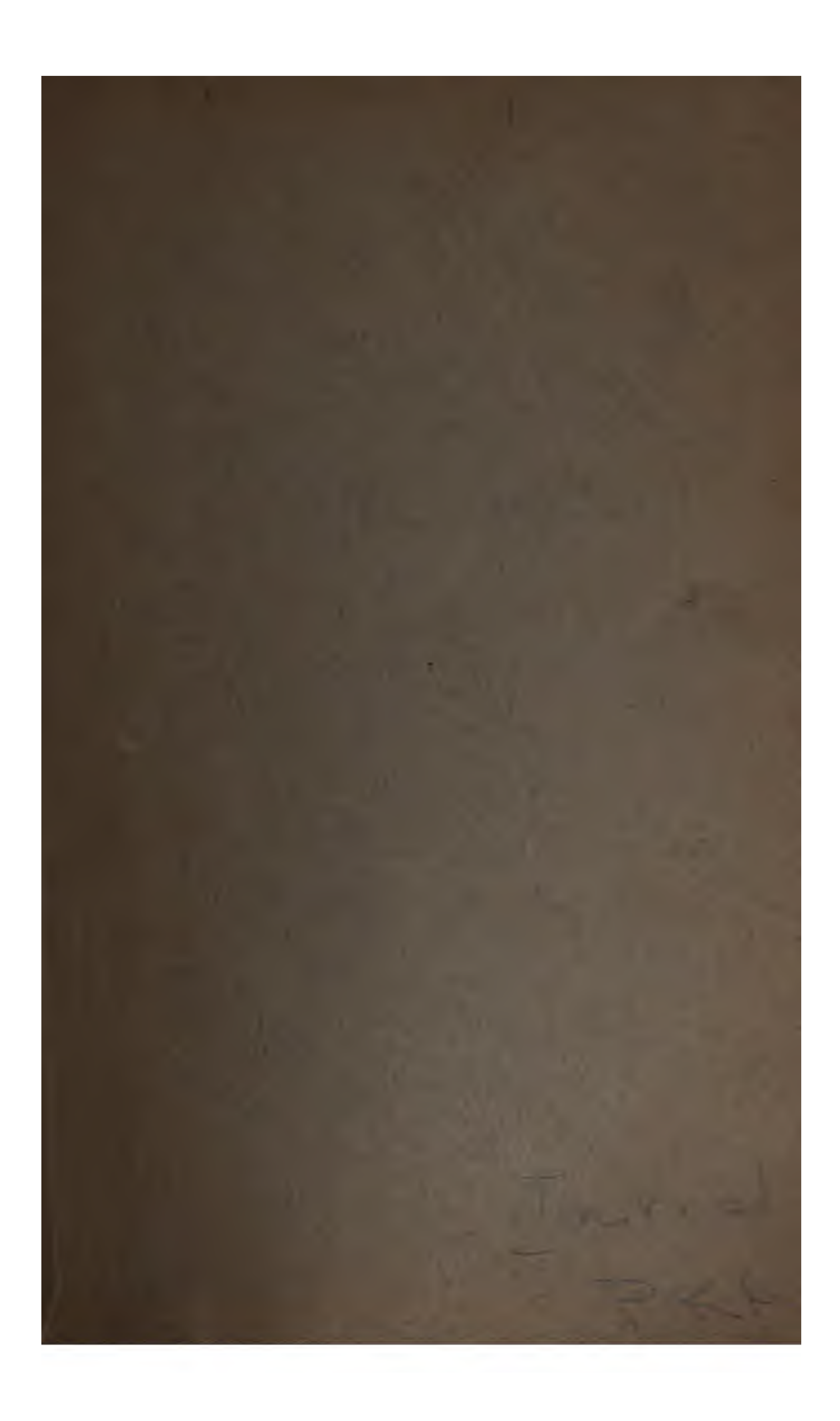
+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.
+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.
+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.
+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.


NYPL RESEARCH LIBRARIES
3 3433 06907022 9







NEW YORK
PUBLIC
LIBRARY

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN,

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG.

UND

GUSTAV WERTHER.

PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU KÖNIGSBERG.

NEW YORK PUBLIC LIBRARY

JAHRGANG 1853.

ZWEITER BAND.

Mit einer Steindrucktafel.

LEIPZIG 1853.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN,

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG.

UND

GUSTAV WERTHER.

PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU KÖNIGSBERG.

NEUN UND FUNFZIGSTER BAND.

UNTER MITWIRKUNG

DER HERREN

BUCHNER, JAFFÉ, KNOP, H. KÜHN, LEHMANN, H. MÜLLER,
HUGO MÜLLER, RITTHAUSEN, WILDENSTEIN, WUNDT.

ASTOR LIBRARY NEW-YORK

Mit einer Steindrucktafel.

LEIPZIG 1853.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Inhalt

des neun und funfzigsten Bandes

des Journals für praktische Chemie.

Erstes Heft.

Zweites und drittes Heft.



I.
Ueber die Auflöslichkeit der Kieselsäure im Wasser.

Vom
Bergrath **Heinrich Kühn** in Meissen.

Obwohl die mehr oder weniger leichte Auflöslichkeit der Kieselsäure im Wasser, wie in manchen Säuren zu den allbekannten Dingen gehört, so sind doch die Ansichten über die Zustände, welche sie bedingen, eben sowohl, als über den Grad dieser Löslichkeit bis jetzt noch sehr getheilt, und von dem wirklichen Verhalten der Kieselsäure noch im hohen Grade abweichend gewesen.

Durch mannigfaltige Wahrnehmungen, welche mir einen weit höhern Grad ihrer Löslichkeit wahrscheinlich machten, als die bisher bekannte, zu einer nähern Prüfung dieser Verhältnisse hingeleitet, ist es mir geglückt, einige neue Thatsachen darüber festzustellen und zwar insbesondere eine derartige Auflöslichkeit der Kieselsäure, selbst schon im Zustande der Gallerte, in reinem Wasser nachzuweisen, dass man leicht vollkommen beständige Lösungen von 5 und mehr Procent Gehalt herzustellen vermag.

Darstellungsverfahren.

Die Hauptbedingung zur Darstellung einer solchen Auflösung besteht darin, dass Kieselgallerte, welche dazu dienen soll, in möglichst ausgedehnter Beschaffenheit bereitet, und gewissermasen so lange *in statu nascenti* erhalten wird, bis sie zur Auflösung hinlänglich vorbereitet ist.

zwischen blosser Suspendirung und wirklicher Auflösung darin befindet.

Eine weitere Concentrirung der Auflösung geht am besten unter einer Glocke mit Schwefelsäure, oder im luftleeren Raume vor sich.

Auf diese Weise kann man sie leicht mit 10 und mehr p. C. Gehalt gewinnen. Auch bei diesem Concentrationsgrade kann sie, gegen Wasserentziehung geschützt, anhaltend ohne Gerinnung gekocht werden.

Schon bei 10 p. C. Gehalt ist sie von dicklicht ölartiger Consistenz, welche jedoch durch Vermischung mit Wasser sogleich wieder in eine wässrig flüssige verwandelt wird.

Alkohol bringt in Lösungen von 5 p. C. Gehalt eine theilweise Fällung der Kieselsäure als ein sehr zartes, lange in der Flüssigkeit schwebendes Pulver hervor.

Durch reichlichen Zusatz von Schwefelsäure wird die Auflösung coagulirt.

Auch durch Frost wird sie als amorphes Pulver ausgeschieden.

Alle diese Ausscheidungen haben ihre Löslichkeit im Wasser eingebüsst.

Auf der Zunge bringt die Kiesellösung einen etwas adstringirenden Eindruck, jedoch ohne allen Geschmack nach Säure, hervor.

Auf Lackmustinctur ist sie ohne alle Einwirkung.

Langsam verdunstet, verdickt sie sich nach und nach immer mehr, indem sie zuletzt festes Kieselsäurehydrat von opalartigem Ansehen zurücklässt, welches sich aber vom natürlichen Opal durch sein ungemein geringes specifisches Gewicht, und grosse Porosität unterscheidet.

In's Wasser geworfen, schwimmt es daher Anfangs darauf. Bald aber saugt es sich voll damit, indem es zugleich ein krystallhelles Ansehen gewinnt und darin untersinkt. Grössere Stücke zerspringen dabei gewöhnlich in mehrere kleine.

Schwach geglüht, wird es dichter und dem Opale in hohem Grade ähnlich. Dadurch entgeht ihm aber der Wassergehalt, der den Opal charakterisirt. In sehr starker Glühhitze verliert es, gleich dem Opal seinen Zusammenhang und wird weiss und undurchsichtig.

Eine ungemein geringe, durch einen einfachen Kupfer- und Zinkstreifen gebildete electrische Strömung reicht schon hin, die Kieselsäure in kurzer Zeit auszufällen, wobei sie sich hauptsächlich am Pluspole, in geringerem Grade aber auch am Minuspole in Gestalt dicker gallertartiger Klumpen sammelt, die leicht an der Luft austrocknen und ebenfalls feste Kieselsäure zurücklassen.

Ein Mal getrocknet hat die Kieselsäure ihre Löslichkeit in Wasser für immer verloren. Behandelt man reine Kieselgallerte, statt des Wassers mit Aetzammoniak, so geht die Auflösung noch schneller von Statten. Durch sehr anhaltendes Kochen scheint sich aber das Ammoniak wieder von ihr trennen zu lassen. Die Auflösung zeigt übrigens fast gleiches Verhalten, wie die reine wässrige Lösung. Nur sind ihre, durch Elektricität gebildeten Niederschläge nach dem Verdunsten ihres Wassergehaltes mehr gelblich gefärbt, als die aus reinem Wasser erhaltenen.

Ein sehr eigenthümliches Verhalten ist die schon bemerkte geringe Dichtigkeit der eingetrockneten Kieselsäure. Sie nähert sich darin etwas dem Hydrophan. Doch ist auch dieser noch ansehnlich schwerer, wie die nur eingetrocknete Kieselsäure.

Wird der Kiesellösung im Wasser fein zertheilte Kieselgallerte beigemengt und mit derselben eingetrocknet, so verlieren die Rückstände je nach der Grösse dieses Zusatzes auch mehr oder weniger ihre Durchsichtigkeit und den ziemlich starken Bruchglanz, den die reine Kieselsäure vorzüglich dann zeigt, wenn sie durch Glühen mehr verdichtet worden ist. Ihr ganzes Ansehen nähert sich dann überhaupt immermehr den rein mechanischen, nur aus feinen isolirten, durch Druck oder Zusammenkittung zu einem festen Ganzen vereinigten Theilchen bestehenden Niederschlägen und es lassen sich dadurch, indem nehmlich der Zusatz ungelöster Kieselgallerte bis zum endlichen Verschwinden der wirklichen Lösung gesteigert wird, eine Reihe von Uebergängen herstellen, welche eine sehr auffallende Analogie mit den natürlichen Uebergängen des Opals durch den Feuerstein und Hornstein bis zu manchen Jaspisarten herab, zeigt. —

II.
Ueber chemische Verbindungen, welche beim langsamen Aufeinanderwirken fester und flüssiger Körper entstehen.

Von

Becquerel.

(*Compt. rend. XXXVI*, 209.)

Kieselsäure und Quarz (SiO_2). — Die natürliche Kieselsäure im Zustande des Quarzes ist nicht löslich in Alkalien, im Hydratzustande, wie in den Opalen und den durch Mineralwässer gebildeten Absätzen löslich.

Man verdankt Ebelmen interessante Untersuchungen über die Erzeugung von hartem und wie Bergkrystall durchscheinendem Kieselsäurehydrat; man erhält, wenn man Kieselsäure-Aether feuchter Luft aussetzt, das Hydrat $(SiO_2)_2$ 3HO, von 1,772 spec. Gewicht. Dieses Verfahren ist offenbar nicht das der Natur.

De Senarmont hat gezeigt, dass, wenn man eine Lösung von Kieselsäure in kohlensäurehaltigem Wasser oder verdünnter Salzsäure unter einem gewissen Druck langsam auf 200—300° erhitzt, sich wasserfreie Kieselsäure bildet, in Form von Quarz, demzufolge unlöslich in allen Lösungsmitteln, ausgenommen in Fluor-Wasserstoffsäure. Die Natur konnte und musste diese Art der Bildung anwenden, da die Bedingungen, unter welchen de Senarmont gearbeitet hat: Lösung der Kieselsäure in Kohlensäure, Temperatur von 200—300°, bedeutender Druck, sich in einer gewissen Tiefe unter der Erdoberfläche wirklich vorfinden müssen.

Endlich hat Fremy kürzlich festes Kieselsäure-Hydrat erhalten, durch Zersetzung von Schwefelsilicium durch Wasser und unter Umständen, welche sich in der Natur finden müssen. Gross hat mittelst vielpaariger schwacher voltaischer Batterien eine Lösung von Kieselsäure in Kali oder Kieselfluorwasserstoffsäure langsam zersetzt und an dem einen der Pole, je nach der Rolle, welche die Kieselsäure in der Verbindung spielte, prismatische Krystalle von Quarz mit Pyramiden erhalten. Ich kann

dieses Verfahren für keins derjenigen ansehen, deren sich die Natur zur Bildung von Quarzkrystallen bedient.

Ich versuchte, ob es nicht möglich wäre, durch langsame Zersetzung, mittelst welcher Methode ich schon den Malachit und andere Verbindungen darstellen konnte*), den Quarz und die wasserhaltige glasritzende Kieselsäure zu erhalten. Zu dem Zwecke brachte ich in ein passendes Gefäss eine sehr verdünnte Lösung von kieselsaurem Kali (ungefähr $^1/_2$ Liter) mit mehreren Blättchen von krystallisirtem Gyps. Das Gefäss wurde mit einem Kork lose verschlossen; es drang allmählig Kohlensäure ein und bildete sich sofort kohlensaures Kali, welches unmittelbar auf den schwefelsauren Kalk einwirkte, so dass schwefelsaures Kali und krystallisirter kohlensaurer Kalk entstanden; zu gleicher Zeit schlug sich Kieselsäure nieder, welche Glas ritzte in Gestalt kleiner Körner oder Tafeln von 5—6 Centim. Oberfläche. Diese Blättchen zeigen ein Bestreben zu korallenartiger Bildung; die Kieselsäure, aus welcher sie bestehen, enthält 12 p. C. Wasser.

Ausserdem setzte sich auf dem Boden des Gefässes Kieselsäure von der Härte der vorstehenden in sehr feinen Partien ab. Dieselbe in der Hitze mit Kalilauge behandelt, liess auf dem Boden der Schale durchsichtige Lamellen zurück, welche zwischen zwei Nicol'schen Prismen die Farben gaben, welche den Krystallen mit doppelter Strahlenbrechung eigenthümlich sind, wovon sich G. Rose selbst überzeugt hat. Diese Blättchen gehören somit zum Quarz.

Man sieht hieraus, dass die Kieselsäure in den verschiedenen, so eben mitgetheilten Zuständen sich niederschlägt, in dem Augenblicke, wo die Kohlensäure der Luft sich mit dem Kali verband, das die Kieselsäure gelöst hielt und während das gebildete kohlensaure Kali auf den schwefelsauren Kalk einwirkte. Dieser doppelten Reaction muss man die gedachten Wirkungen zuschreiben.

Kohlensaures Kupferoxyd und kohlensaures Natron ($NaO, CuO, 2CO_2$). — Früher habe ich angegeben, dass man das zweibasische kohlensaure Kupferoxyd (Malachit) $2CuO, CO_2, 2HO$ erhält, wenn man ein Stück kohlensauren Kalk bedeckt mit kry-

*) Dies. Journ. LVI, 471.

stallisirtem basisch salpetersauren Kupferoxyd $4CuO, NO_5, 3HO$, eine gewisse Zeit in einer etwas verdünnten Lösung von doppeltkohlensaurem Natron eingetaucht lässt, und dass bei längerer Einwirkung als zur vollständigen Umwandlung des basisch salpetersauren Salzes in basisch-kohlensaures Salz nöthig ist, das Carbonat selbst sich wieder zersetzte und eine Doppelverbindung von kohlensaurem Kupfer und Natron erzeugte, von hellblauer Farbe, die in sehr kleinen Krystallen dem Kalk ziemlich stark anhängt.

Im November vor. J. nahm ich aus der Lösung des doppeltkohlensauren Natrons die mit basisch salpetersaurem Kupfer bedeckten Kalkstückchen heraus, welche 6 Monate darin gelegen hatten; ich fand das zweibasische kohlensaure Salz zum grossen Theil zersetzt und umgewandelt in ein doppeltkohlensaures Salz von Kupfer und Natron, in nicht mehr mikroskopischen vielmehr in bestimmbaren Krystallen; sie bilden gerade rhombische Prismen mit schiefen Endflächen.

Zweibasisch arsensaures Salz von Kalk und Ammoniak. — Lässt man ein Stück kohlensauren Kalk, z. B. Kreide, Monate oder Jahre lang mit einer gesättigten Lösung von arsensaurem Ammoniak in grossem Ueberschuss in Berührung, so bemerkt man nach einer gewissen Zeit auf der Oberfläche des Kalks durchsichtige Krystalle von grosser Schönheit; diese Krystalle, von einer Darstellung, welche ich Anfang 1852 begonnen, haben heute 1 Centim. Seite.

Die Grundform dieser Krystalle ist ein schiefes rhombisches Prisma, der Winkel M zu M (verticale Flächen gegen einander) beträgt 93°; der Winkel P zu M (die Basis zu einer der verticalen Flächen) ist 73°, 35. Die Krystalle verwittern an der Luft ziemlich rasch unter Verlust von Ammoniak und Wasser; die Analyse, welche ich wegen Mangel an Material nicht wiederholen konnte, scheint darauf hinzudeuten, dass sie einem doppelt arsensauren sehr wasserhaltigen Salze von Kalk und Ammoniak angehören.

Es war zu vermuthen, dass die anderen Erden, wie Baryt, Strontian, Magnesia etc., sich wie Kalk verhalten würden, bei der Einwirkung ihrer kohlensauren Salze auf arsensaures Ammoniak; um diese Vermuthung zu bestätigen, stellte ich einige Versuche an; nach einiger Zeit sah ich auf der Oberfläche des kohlen-

sauren Salzes Krystalle in Nadeln erscheinen, welche nur Doppelverbindungen von arsensaurem Ammoniak und der arsensauren Erde angehören können.

Die Mineralogen stimmen über die Zusammensetzung des arsensauren Kalks, des *Pharmacoliths*, nicht überein, was vermuthen lässt, dass es mehrere natürliche Verbindungen von Kalk und Arsensäure giebt. Dufrènoy glaubte deshalb, dass diese Verbindung durch Zersetzung arsenikhaltiger Mineralien entstanden sei, und häufig einen Ueberschuss an Basis und hygrometrischem Wasser enthalte. Ich füge hinzu, dass alle natürlichen Krystalle meist verwittert sind und im Ansehen Krystallen eines doppelt arsensauren Salzes von Kalk und Ammoniak gleichen, die ihr Ammoniak und einen Theil ihres Krystallwassers verloren haben, wenn sie der Luft ausgesetzt worden sind; jedoch ist die Zusammensetzung der beiden Arten von Krystallen nicht gleich: das natürliche Salz besteht, das Wasser abgerechnet, aus 2 Aeq. Kalk und 5 Aeq. Arsensäure, oder 1 Aeq. des einen und 2 Aeq. der andern, während das von mir dargestellte Salz 2 Aeq. Kalk und 1 Aeq. Arsensäure enthält.

Bei Zersetzung der arsensauren Metalloxyde können sich arsensaure Alkalien bilden, welche, indem sie auf den kohlensauren Kalk einwirken, arsensauren Kalk erzeugen.

Ebenso kann man ein Doppelsalz von arsensaurem Kalk und Ammoniak erhalten, und daraus arsensauren Kalk, wenn man in eine Lösung arsensauren Ammoniaks von 10 Grad, Platten von schwefelsaurem Kalk bringt; nach einigen Monaten bemerkt man auf der Oberfläche des Minerals nadelförmige Krystalle, welche allem Anschein nach die chemische Zusammensetzung des vorhin beschriebenen Doppelsalzes haben.

Wenn man kohlensauren Kalk mit basisch salpetersaurem Kupfer bedeckt, auf eine Lösung von neutralem oder zweifach chromsauren Kali langsam einwirken lässt, so erhält man zuerst chromsaures Kupfer von hellgrüner Farbe in mikroskopischen Krystallen; sodann ein chromsaures Salz derselben Basis, ebenfalls in mikroskopischen Krystallen, aber von braunrother Farbe.

Das krystallisirte Kupfercyanür, auf dieselbe Weise dargestellt, ist weinroth oder dunkelgranatroth.

III.

Ueber die durch Wasser zersetzbaren Sulfüre.

Von

E. Fremy.

(*Compt. rend. XXXVI*, 178.)

Fremy hat früher schon (Dies. Journ. LVII, 106) die Methode kennen gelehrt, mittelst welcher es ihm gelungen ist, die Schwefelverbindungen der Metalle der Erden darzustellen und dabei auf die Bedeutung dieser Verbindungen für die Erklärung gewisser geologischer Phänomene hingewiesen. Im Folgenden giebt er vorzugsweise die Eigenschaften und Zusammensetzung der dargestellten Sulfüre.

Schwefelsilicium bildet sich, wie aus seinen Untersuchungen hervorgeht, immer, wenn freie oder an Arsen gebundene Kieselsäure bei hoher Temperatur der Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs ausgesetzt wird. Die freie Kieselsäure wird leichter angegriffen als die gebundene, jedoch geben Feldspath und glasige Substanzen reichlich Schwefelsilicium, wenn man sie in Schwefelkohlenstoffdampf erhitzt; welche Wirkung durch Anwesenheit von Kohle erleichtert wird. Die Kieselsäure in der Modification des Quarzes erzeugt langsamer Schwefelsilicium als die chemisch dargestellte und die in alkalischen Flüssigkeiten lösliche.

Das Schwefelsilicium bildet lange seidenglänzende Nadeln, wird durch Wasserstoff nicht reducirt; feuchte Luft zersetzt es vollständig, selbst bei gewöhnlicher Temperatur, und verwandelt es in wasserfreie Kieselsäure, welche dasselbe krystallinische Ansehen besitzt, wie das Schwefelsilicium. Das Produkt dieser Umwandlung ist nicht Quarz, denn die so erhaltene Kieselsäure ist in Alkalien löslich.

Lässt man sehr reines Schwefelsilicium in Wasser fallen, so zersetzt es sich unter lebhaftem Aufbrausen in Schwefelwasserstoff und Kieselerde, welche im Wasser vollständig gelöst bleibt. Dieses kieselsäurehaltige Wasser ist wegen seiner Beständigkeit merkwürdig, wenn es stark mit Wasser verdünnt wird und kann

oft Monate lang ohne Abscheidung von Kieselsäure erhalten werden.

Aus diesem Wasser entsteht unter gewissen Umständen gelatinöse Kieselsäure, welche durch Austrocknung erhärtet und nach Fremy's Analysen 9 p. C. Wasser enthält; sie muss daher die Formel $(SiO_3)_2$, HO haben. Dieses Hydrat nähert sich den Opalen, welche, wie man weiss, oft 9 bis 10 p. C. Wasser enthalten.

Uebrigens hat Fremy gefunden, dass alle Hydrate der Kieselsäure im Schmiedefeuer erhitzt, sich in einen Körper von den physischen und chemischen Eigenschaften des Quarzes umwandeln; diese Umwandlung der *chemischen Kieselsäure* in Quarz scheint für die Mineralogen von Wichtigkeit zu sein.

Das Schwefelsilicium entspricht der Kieselsäure und hat die Formel SiS_3.

Schwefelbor wurde von Fremy dargestellt, indem er Schwefelkohlenstoff über ein bis zur lebhaften Rothglühhitze erhitztes Gemenge von Borsäure und Kohle leitete; die Gegenwart der Kohle ist in diesem Falle unerlässlich, da die Borsäure allein durch Schwefelkohlenstoff nicht zersetzt wird.

Diese Schwefelverbindung ist fest, gelblich weiss, wenig flüchtig, wird aber von Dämpfen leicht fortgeführt, krystallisirt in seidenglänzenden Büscheln, riecht zugleich piquant und schweflig, und ist durch Wasserstoff nicht reducirbar. Seine Zusammensetzung ist der Borsäure entsprechend, BS_3. Mit Wasser in Berührung gebracht, zersetzt sie sich mit grosser Lebhaftigkeit, wobei Borsäure und Schwefelwasserstoff entstehen, oft auch ein Absatz von Schwefel, so dass man schliessen kann, dass eine Verbindung von Schwefel und Bor existire, welche einer höhern Oxydationsstufe des Bors entspricht, als die Borsäure.

Schwefel-Aluminium entsteht bei der Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs auf lebhaft rothglühende Thonerde; Kohle ist in diesem Falle zur Zersetzung der Thonerde nicht erforderlich. Das Schwefelmetall ist nicht flüchtig, und erscheint als eine glasige und geschmolzene Masse. Wasser zersetzt es, entwickelt Schwefelwasserstoff und erzeugt Thonerde, welche sich vollständig niederschlägt. Bei Rothglühhitze in Wasserdampf erhitzt, zersetst es sich und giebt wasserfreie Thonerde, welche in kleinen durchscheinenden Körnern erscheint, die die Härte

des Korunds besitzen, aber nicht regelmässig krystallisirt sind. In der Zusammensetzung entspricht es der Thonerde und hat die Formel Al_2S_3.

Schwefelmagnesium ist sehr leicht darstellbar, wenn man Schwefelkohlenstoffdampf über rothglühende Magnesia leitet. Es ist nicht flüchtig, in Wasser schwach löslich, welches es dann zersetzt, jedoch langsamer als die vorhergehenden. Seine Formel ist MgS.

Schwefelberyllium konnte Fremy nach der vorstehenden Methode nicht darstellen. Beryllerde scheint die einzige Base zu sein, welche der Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs widersteht.

Zirkonerde zersetzte sich in einem Schiffchen von Kohle bis zum Rothglühen erhitzt durch Schwefelkohlenstoff und gab *Schwefelzirkonium* in schönen stahlgrauen Blättchen krystallisirt. Rohe Yttererde gab eine graue Schwefelverbindung, welche die drei Metalle der rohen Erde, Yttrium, Erbium und Terbium enthielt.

Die Oxyde von Eisen, Zink, Zinn, Blei, Kupfer etc. gaben in Schwefelkohlenstoffdampf erhitzt, Schwefelverbindungen, welche sich im Allgemeinen durch ihre schönen krystallinischen Formen auszeichneten.

Man sieht, dass fast alle Oxyde durch Schwefelkohlenstoff zersetzt werden, und dass man diesen daher als das kräftigste Schwefelungsmittel betrachten muss.

Die Wichtigkeit der durch Wasser zersetzbaren Sulfüre für die Erklärung gewisser geologischer Phänomene hat Fremy schon früher angedeutet. Die Entstehung der schwefelhaltigen Wässer ist durch dieselbe viel leichter zu erklären, als nach der herrschenden Ansicht, welche sich im Allgemeinen auf die Umwandlung von schwefelsauren Salzen in Schwefelverbindungen durch reducirende Agentien gründet, die aber nicht in allen Fällen anwendbar ist; und für diese Fälle stellt Fremy seine Theorie auf. Die Existenz von solchen zersetzbaren Schwefelverbindungen ist bis jetzt nicht nachgewiesen; der Verf. wird nun untersuchen, ob sie wirklich in der Natur vorkommen, und ob sie dann bei Bildung der natürlichen Mineralwässer mitwirken; er hält indess die Annahme von ihrer Existenz, in gewissen Formationen, namentlich die von Schwefelsilicium, Schwefelbor, Schwefelaluminium und Magnesium für zulässig. Weit entfernt, zu glauben,

dass diese Verbindungen selbst durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff in der Natur entstanden seien, ist er der Meinung, dass Druck und Temperatur, deren Einfluss in gewissen Tiefen man annehmen kann, schwefelnde und desoxydirende Mittel, z. B. die Schwefelverbindungen des Arsens und Antimons, disponiren konnten, ebenso wie Schwefelkohlenstoff zu wirken, und sauerstoffhaltige Körper, wie Kieselsäure, Thonerde und Magnesia in durch Wasser zersetzbare Sulfüre umzuwandeln.

IV.

Ueber Feuer-Meteore und über einen merkwürdigen Meteormassen-Fall der sich früher bei Thorn ereignet hat.

Von

Karsten.

(Ber. d. Berl. Akademie.)

Das Urtheil über den meteorischen Ursprung einer isolirt und unter besonderen Verhältnissen angetroffenen Mineralmasse ist von einer allgemeinen physiognomischen Uebereinstimmung mit anerkannt meteorischen Massen abhängig. Ein Mangel an solcher Uebereinstimmung kann indess leicht zu Irrthümern Anlass geben. Die Art der Bildung meteorischer Massen ist unbekannt, selbst die Kenntniss von ihrer mineralogischen und chemischen Zusammensetzung nur auf eine so geringe Anzahl derselben beschränkt, dass es voreilig sein würde, aus den vorhandenen wenigen Analysen schon jetzt allgemeine Folgerungen zu ziehen, — und endlich kennt man nicht die Veränderungen, welche die Meteormassen während ihres Niederfallens in der Luftregion der Erdatmosphäre *in sehr verschiedener Weise* erleiden können. Man unterscheidet Meteorsteine und Meteoreisen. Die Bezeichnung „Meteoreisen" für die niedergefallenen meteorischen Massen konnte füglich gewählt werden, weil das Eisen, wenn auch nicht den ausschliesslichen, doch immer den überwiegenden und charakterisirenden Bestandtheil der Metall-

masse bildet und die übrigen im Meteoreisen aufgefundene Metalle nur wenige Procente betragen. Eine späte Zukunft wird vielleicht darüber Auskunft geben, ob der Name Meteoreisen auch für *die* Meteormetalle zutreffend ist, die vor der jetzigen Gestaltung der Erdoberfläche gefallen sein mögen. Regulinischen Eisenmassen, welche hier und dort auf der Erdoberfläche angetroffen worden sind, deren Herabfallen aber nicht beobachtet ist, räumt man auch jetzt wohl noch die meteorische Abkunft unbedenklich nur dann ein, wenn durch die Analyse ein, wenn auch noch so geringer Gehalt an Nickel oder Kobalt nachgewiesen ist. Fehlt eine solche Beimengung, so ist man wenig geneigt, den meteorischen Ursprung anzuerkennen, selbst wenn die Bildung der Eisenmasse auf metallurgischem Wege nicht erweislich gemacht werden kann und unter den vorhandenen Umständen sogar ganz unwahrscheinlich erscheint. Mit grösserem Recht würde man umgekehrt verfahren und alle solche Eisenmassen so lange für meteorische halten müssen, als sich die Bildung derselben durch metallurgische Processe nicht nachweisen lässt. — Bei den Meteorsteinen ist die dünne, schwarze und glänzende Rinde, welche die Oberfläche der Steine überzieht, wenigstens ein sehr vergängliches Kennzeichen, indem es bei dem Verwittern der Steine verloren geht. Auch fehlt manchen Meteorsteinen eine solche Rinde gänzlich. Deshalb hat man wohl Eisenmassen, über deren Niederfallen keine Beobachtungen vorhanden sind, aber nicht Meteorsteine, welche man als solche sogleich erkannt hätte, auf der Erdoberfläche aufgefunden, obgleich das Niederfallen der Meteorsteine, wenigstens im Lauf des letzten Jahrhunderts, häufiger als das der Meteoreisenmassen beobachtet worden ist. Die Kenntniss von der mineralogischen und chemischen Zusammensetzung eines Meteorsteins, dem die Rinde als Erkennungszeichen fehlt, würde zur Bestimmung seiner Abkunft sehr ungenügend sein, weil man in den Meteorsteinen nicht, wie man es von dem Meteoreisen glaubt, durch chemische Analyse einen Bestandtheil hat ermitteln können, welcher als ein die Meteorsteine charakterisirender betrachtet werden könnte. — Je nachdem der steinartige oder der metallische Gemengtheil ein numerisches Uebergewicht zeigt, pflegt man eine Meteormasse Meteorstein oder Meteoreisen zu nennen, obgleich sie keins von beiden, sondern eben nur ein Gemenge von metallischen und nicht metallischen meteorischen

Massen ist. Bei Ermittelung der chemischen Zusammensetzung einer solchen gemengten Meteormasse, ist es daher die erste und wesentliche Bedingung, eine genaue mechanische Sonderung beider Gemengtheile vorzunehmen. Dadurch wird man zwar zu einem Urtheil über die chemische Natur des Gemenges gelangen, aber natürlich nur immer in dem Zustande desselben, in welchem sich die niedergefallene Masse in dem Augenblick des Auffindens, aber nicht in demjenigen des Bildungsactes befunden hat. Durch den Einfluss des Sauerstoffs könnte aber manche Meteormasse wohl in einer ganz anderen chemischen Zusammensetzung als in der ursprünglichen, auf die Erdoberfläche niedergefallen sein. Dann würde wenigstens die chemische und die mineralogische Zusammensetzung der Meteorsteine, so wie sie auf der Erdoberfläche anlangen, eine von der ursprünglichen verschiedene sein müssen. Solche Veränderungen auf dem Wege durch die Atmosphäre setzen indess einen flüssigen Zustand der Masse voraus, damit aus den ursprünglichen Gemengtheilen der Meteormasse neue secundäre Bildungen hervorgehen können. Der wahre Akt der Bildung meteorischer Massen ist aber unbezweifelt schon vor dem Zerplatzen des feurigen Meteors erfolgt, denn das Zerplatzen ist nur eine Folge der starken Zusammenziehung der schon gebildeten Masse durch die *ungleich* beschleunigte Abkühlung der Rinde und des Kerns, woraus nothwendig folgt, dass der Augenblick des Zerplatzens eines Feuermeteors nicht mit demjenigen zusammenfällt, in welchem sich die Masse in der höchsten Temperatur befand. Von dem Augenblick der erfolgten vollständigen Bildung des Meteors, ist die Meteormasse einer stets zunehmenden Abkühlung ausgesetzt. Dadurch mag häufig ein neues Zersprengen der durch das erste Zerplatzen des Meteors bereits vereinzelten Theile und eine so starke Abkühlung der letzteren, bei dem Niederfallen in der Atmosphäre herbeigeführt werden, dass sie die Erdoberfläche in einem noch nicht einmal rothglühenden Zustande erreichen, und dann scheint auch die Annahme gerechtfertigt, dass solche Meteormassen in demselben Zustande der chemischen und mineralogischen Verbindung ihrer Bestandtheile auf der Erdoberfläche anlangen, in welchem sie sich im Akte der Zersprengung befunden haben. Wenn aber Meteormassen niederfallen, deren Gewicht nicht ein paar Hunderte von Pfunden, sondern mehrere Tausend Centner beträgt,

und wenn solche Meteormassen zugleich einen Bestandtheil enthalten, der sich den Sauerstoff der Atmosphäre leicht aneignet, so leuchtet die Möglichkeit ein, dass das vollständige Erstarren einer solchen Masse nicht auf dem Wege durch die Atmosphäre, sondern erst an der Erdoberfläche erfolgt, und dass sich der Einfluss des Sauerstoffs der Atmosphäre geltend macht, durch welchen die ursprüngliche Verbindung der Bestand- und Gemengtheile der Meteormasse wesentlich verändert wird. Wahrscheinlich sind Niederfälle von Meteormassen solcher Art öfter vorgekommen, aber der genaueren Prüfung entgangen, weil die Massen durch die während des Niederfallens erlittenen Veränderungen, ihre allgemeine physiognomische Uebereinstimmung mit den Meteormassen, welche als solche anerkannt sind, zum grossen Theil eingebüst haben.

Ein Niederfall von einer Meteormasse, der sich vielleicht vor mehreren Jahrhunderten zugetragen haben mag, hat unter Umständen stattgefunden, welche mit den eben bezeichneten zusammentreffen. Dieser merkwürdige Niederfall dürfte wesentlich dazu beitragen, unsere Kenntniss von den Meteormassen zu erweitern.

Herr Grodzki, der Eigenthümer des Gutes Wolfsmühle, etwa 1 Meile östlich von Thorn, auf dem Wege von dort nach Leubitsch, in der Pfarrei Gremboczyn, übersendete dem Herrn Hütteninspector Kreyher zu Wondolleck im vorigen Herbst (1852) einige Proben von Eisenerzen, welche er auf seinem Gute gefunden, mit dem Gesuche, den Eisengehalt dieser Erze zu ermitteln, weil er die Anlage einer Eisenhütte beabsichtige, im Fall sich durch die Untersuchung ein lohnender Gehalt des Erzes ergeben sollte. Er fügte hinzu, dass auf seinem Gute von etwa 700 Morgen Flächeninhalt, der Boden mit dem Erze so angefüllt sei, dass er kaum 4 Zoll tief pflügen könne, ohne Gefahr zu laufen, die Ackerinstrumente zu zerbrechen. Herr Kreyher erkannte die ungewöhnliche Beschaffenheit des Erzes und theilte mir die ihm zugesendeten Proben mit. Bei dem ersten Anblick hätte man das Erz für Braun- und Gelb-Eisenstein, also für eine Varietät von Rasen-Eisenstein halten mögen, dessen Vorkommen in der Weichsel-Niederung nicht zu bezweifeln ist. Die frisch angeschlagenen Bruchflächen boten indess einen Zustand der Masse dar, welcher sich mit keinem der bekannten Eisenerze

in Uebereinstimmung bringen liess. Nach dem halbgeschmolzenen Ansehen und nach dem theils dichten, theils porösen und blasigen Zustande der Masse, würde die Vermuthung gerechtfertigt erscheinen, dass man es mit einem Eisenerz zu thun habe, dessen Reduction zu regulinischem Eisen durch einen metallurgischen Process versucht worden sei. Diese Vermuthung erhielt ein grösseres Gewicht durch die porösen, schwarzen, lavaartigen, und noch ein grösseres durch die vollständig verschlackten, verglasten und den gewöhnlichen Eisenfrischschlacken täuschend ähnlichen Massen, welche sich unter den eingesendeten Probestücken befanden. Indess liess sich bei den noch nicht vollständig in einen lavaartigen, so wie bei den noch nicht in einen verschlackten Zustand übergegangenen Probestücken, eine Beschaffenheit der Masse wahrnehmen, durch welche jede Vermuthung über die Natur der Masse als das Resultat der metallurgischen Behandlung eines tellurischen Eisenerzes weit entfernt ward. Bei jenen, im ersten Stadium der Schmelzung befindlichen Massen zeigte sich deutlich eine innige Vermengung von regulinischem Eisen mit einer schlackenartigen Substanz, die nur theilweise ein verschlacktes Ansehen zeigt und theilweise aus einem nicht verschlackten, bläulichen, zuweilen lauchgrünen Mineral besteht. Eine solche Art der Schlackenbildung würde durch einen metallurgischen Process nicht herbeigeführt werden können, und eben so wenig würde man im Stande sein, durch die Kunst einen Körper darzustellen, welcher aus einem innigen Gemenge von Schlacke von solcher Beschaffenheit und von regulinischem Eisen zusammengesetzt ist. Die meteorische Abkunft der Masse schien hiernach sehr wahrscheinlich und ward vollständig bestätigt durch die Beschaffenheit eines kleinen Probestücks, bei welchem das Meteoreisen und der Meteorstein, wenn auch nicht in einem vollkommnen, doch in einem wenig veränderten Zustande ihrer ursprünglichen Bildung vorhanden sind. Regulinisches Eisen in den feinsten Zacken und Aesten mit einem lichten bläulich-weissen Gestein so innig verwebt, dass man die Lupe zur Hand nehmen muss, um sich von der Beschaffenheit des Gemenges zu überzeugen, bilden die Meteormasse, welche man mit demselben Recht Meteoreisen als Meteorstein nennen könnte. Die Masse stimmt im Allgemeinen am mehrsten mit der Pallasischen überein, nur mit dem Unterschiede, dass in der

Sibirischen Masse das Eisen und der Olivin sehr scharf und in grossen Zacken und Körnern von einander gesondert sind, wogegen die Thorner Meteormasse als ein so inniges Gemenge von feinzackigem Eisen und von einem bläulich-weissen Mineral erscheint, dass eine mechanische Trennung kaum möglich wird und auch die aus dem feinsten Pulver durch den Magnet ausgezogenen Eisentheilchen von dem anhängenden Meteorsteine nicht vollständig befreit werden können. Auch ist in der Sibirischen Meteormasse das Verhältniss des Eisens zum Stein ungleich grösser als in der Meteormasse von Wolfsmühle.

In der Umgegend von Thorn ist niemals eine Eisenhüttenanlage vorhanden gewesen, es hat daher auch eine metallurgische Behandlung der Meteormasse, aus welcher der jetzige, theilweise sehr veränderte Zustand der Masse erklärt werden mögte, nicht stattgefunden. Aber die Beschaffenheit der Meteormasse und die Art ihres Vorkommens würden die Vermuthung einer künstlichen Bearbeitung derselben, durch welche sie in den gefritteten, in Lava umgewandelten und in den verschlackten Zustand versetzt worden sein mögte, selbst dann ganz unstatthaft erscheinen lassen, wenn sich wirklich Eisenhüttenanlagen in grosser Zahl in der Gegend von Thorn jemals befunden hätten, oder noch jetzt befänden.

Ueber das Vorkommen der sogenannten Erzmassen zu Wolfsmühle hat Herr Grodzki folgende Auskunft gegeben: Das Erz kommt in einzelnen, 2 bis 3 Fuss langen, 3 bis 6 Zoll breiten und 2, 3 und mehr Zoll dicken Schollen fast auf dem ganzen Areal von Wolfsmühle unter der Erddecke vor. Diese Schollen sind unzusammenhängend und durch längere oder kürzere Zwischenräume von einander getrennt. Eine zusammenhängende Ablagerung von neben und über einander geschobenen Schollen findet sich aber in einer Schlucht, die von einem Mühlbach gebildet wird, welcher sein Wasser der Drewenz und durch diese der Weichsel zuführt. In dieser Schlucht sind die dicht neben und über einander geschobenen Schollen, welche in solcher Art eine zusammenhängende Ablagerung bilden, auf eine Längenerstreckung von 160 Fuss zu beiden Seiten des Baches verfolgt worden. Die Mächtigkeit der über einander geschobenen Schollen beträgt zusammen 2 bis 3 Fuss; an einer Stelle ist sogar eine Mächtigkeit von 6 Fuss beobachtet worden. Die Ausdehnung

der Ablagerung zu beiden Seiten des Baches lässt sich nur für die eine Uferseite angeben und beträgt 20, stellenweise auch nur 15 Fuss. Auf der anderen Seite des Ufers, wo die Mächtigkeit der Erzablagerung zuzunehmen scheint, ist die Breitenausdehnung nicht zu bestimmen, weil das Erz bald mit einer so starken Sanddecke bedeckt wird, dass erst eine Bohr- oder Schürfarbeit vorgenommen werden muss. Die Schollen liegen überall auf Sand, unter einer Sanddecke, nur einige von den vereinzelt auf den Aeckern vorkommenden Schollen sind ohne Decke.

Legt man die kleinsten von den angegebenen Dimensionen bei einer Berechnung des kubischen Inhalts zum Grunde, so beträgt derselbe für die eine Hälfte der in der Schlucht abgelagerten Masse 4800 Kubikfuss. Wird das Gewicht für 1 Kubikfuss, wegen der vielen Poren und Blasenräume der Masse, nur zu $1\frac{1}{2}$ Centner angenommen, so muss das Gewicht der zusammenhängenden Masse an dem einen Ufer des Mühlbachbettes 7200 Ctnr. betragen. Einer späteren Untersuchung bleibt es vorbehalten, die Ausdehnung des Areals zu bestimmen, über welchem die Niederfälle stattgefunden haben und mit Wahrscheinlichkeit das Gewicht der niedergefallenen Massen zu ermitteln, welches, nach den jetzt vorliegenden Mittheilungen, nicht unter 20,000 Centner betragen kann.

Hat sich ein so riesenhafter Meteormassenfall schon in der geschichtlichen Zeit ereignet, so sollte man glauben, dass von einem so grossen und furchtbaren Naturereigniss irgend eine Kunde aufbewahrt geblieben wäre. Zu der Zeit, als sich jener Niederfall ereignete, wird Wolfsmühle vielleicht eine dicht bewaldete und unbewohnte Gegend gewesen sein und das Ereigniss könnte noch in einer nicht zu entfernten Vergangenheit stattgefunden haben, ohne dass es Verwunderung erregen dürfte, dasselbe in den Geschichtsbüchern von Thorn nicht aufgezeichnet zu finden. Vielleicht trifft jener merkwürdige Meteormassenfall mit einem Ereigniss zusammen, von welchem in Sebastian Münster's Kosmographie Nachricht gegeben wird. Am 9. Januar 1572, Abends 9 Uhr, soll in Thorn ein heftiges Ungewitter gewüthet haben, verbunden mit einem „schrecklichen" Erdbeben, wobei es zehnpfündige Steine gehagelt, die „viele Leute zu todt geschlagen."

Das Niederfallen einer Meteormasse von vielleicht mehr als 20,000 Centnern, — einem wahren Eisen-, Stein- und Schlacken-Regen vergleichbar, — auf einen verhältnissmässig kleinen Raum, ist kein allein stehendes Ereigniss. Chladni theilt in seiner Schrift über Feuer-Meteore mehrere Niederfälle mit, deren Gewicht hunderte von Centnern betragen haben muss. Capitain Alexander fand am östlichen Ufer des grossen Fischflusses eine so grosse Menge von Gediegeneisen auf der Oberfläche eines beträchtlichen Landstrichs verbreitet, dass ihm die meteorische Abkunft desselben nur deshalb verdächtig schien, weil man sich die Möglichkeit des Herabfallens so grosser Eisenmassen nicht vorstellen kann. Seitdem J. Herschel in dem nach England mitgebrachten Probestück 4,61 p. C. Nickel gefunden, ist jener Verdacht geschwunden. Ainsworth erzählt in seinen Researches (p. 285) das Thal von Ekmáh Chai und die Ebene von Divriji in Armenien sind merkwürdig, weil in ihnen Schollen (boulders) von Gediegeneisen vorkommen. Einige von diesen Schollen sind 3 Fuss lang und $1^1/_2$ Fuss dick.

Nicht weniger als das ausserordentlich grosse Gewicht der bei Thorn niedergefallenen Meteormasse, müssen das äussere physiognomische Ansehen und die chemische Zusammensetzung derselben, Aufmerksamkeit erregen. Zwar haben die seit Jahrhunderten fortgesetzten Einwirkungen der Atmosphäre wesentlich beigetragen, den theilweise verschlackten Massen das äussere Ansehen von Eisenerzen zu ertheilen und es ist nicht unwahrscheinlich, dass nach Verlauf von noch einigen Jahrhunderten die Uebereinstimmung vollständig werden würde; allein auf die ganz verschlackten und auf die noch in ihrem ursprünglichen Zustande befindlichen Massen hat sich die Einwirkung der atmosphärischen Niederschläge noch wenig verbreitet. Das Vorkommen von Schlacken, die Jedermann nach ihrem äusseren Ansehen für gewöhnliche Eisenfrischschlacken halten wird, wie sie täglich in den Frischheerden und Frischöfen dargestellt werden, theils noch in Verbindung mit den Schollen, welche aus der Meteormasse gebildet sind, theils in der Gestalt grösserer und kleinerer isolirter Kugeln und Knollen ist gewiss eine merkwürdige Thatsache, die keine andere Deutung zulässt als die, dass sie Schmelzprodukte der ursprünglichen Meteormasse sind und dass die Schmelzung theils während des Herabfallens der Masse in der Atmosphäre

theils zu einer Zeit, wo die Masse die Erdoberfläche schon erreicht hatte, aber noch nicht erstarrt war, erfolgt sein muss. Die ausserordentlich hohe Temperatur, in welche die Meteormasse bei dem Akt ihrer Bildung versetzt war, konnte bei dem Niederfallen so grosser Massen während der Dauer des Niederfallens durch Ausstrahlung nicht so stark herabsinken, dass sie nicht hoch genug geblieben wäre, um die Oberfläche der Masse bei dem Verbrennen durch den Zutritt des Sauerstoffs aus der Erdatmosphäre im flüssigen Zustande zu erhalten. Ohne Zutritt des Sauerstoffs würde nur ein etwa noch innigeres mechanisches Zusammensintern des Eisens mit dem unveränderten Meteorstein erfolgt sein. Durch den Zutritt des Sauerstoffs ward aus dem Meteoreisen Eisenoxyduloxyd gebildet, dessen Bildung die Bedingung der leichteren Schmelzbarkeit des Meteorsteins und des Entstehens einer leichtflüssigen Eisenschlacke gewesen ist. Also nur in dem Verhältniss, in welchem der Sauerstoff hinzutreten konnte, trat die Möglichkeit ein, dass die ursprüngliche Meteormasse ganz oder theilweise verschlackt ward und in diesem Verhältniss verminderte sich auch das Verhältniss des metallischen Eisens zum Stein oder zur Schlacke in der meteorischen Masse. Dass aber diese theilweise oder gänzliche Verschlackung nicht auf dem Wege durch die Atmosphäre allein, sondern zum Theil auch noch nach dem Niederfallen auf der Erdoberfläche stattgefunden haben müsse, beweisen die von der Schlacke aufgenommenen Quarzkörner aus dem Sandboden, und die verkohlten vegetabilischen Reste, die besonders in den noch nicht vollständig verschlackten Theilen der Masse angetroffen werden. Sie wurden von der halbflüssigen und zähen glühenden Masse eingewickelt und im Innern derselben verkohlt. Die vielen Blasenräume der halb verschlackten Masse wurden veranlasst durch das Entweichen des Stickgases aus der atmosphärischen Luft, vielleicht auch des Wasserstoffs durch die Zersetzung des Wassers. Diese Blasenräume haben später das Eindringen der atmosphärischen Feuchtigkeit in die halbgeschmolzenen Massen erleichtert und die fortschreitende Zersetzung derselben auf dem gewöhnlichen Wege befördert.

Wenn der Hergang der Bildung der theilweise veränderten, so wie der verschlackten Meteormasse in der angedeuteten Art erfolgt ist, muss dann nicht die Frage entstehen, ob diejenigen

Meteorsteine, welche viel oxydirtes Eisen enthalten, sich noch in ihrem ursprünglichen Bildungszustande befinden, oder ob sie auf ihrem Wege durch die Atmosphäre nicht ebenfalls schon eine Umbildung durch die Oxydation des ursprünglich im regulinischen Zustande befindlich gewesenen Eisens erlitten haben?

Die unveränderte Meteormasse, im Zustande des feinsten Pulvers, aus welchem die Eisentheilchen sorgfältig mit dem Magnet ausgezogen wurden, besteht aus 54,75 Gewichtstheilen Meteoreisen und 45,25 Gewichtstheilen Meteorstein. Das spec. Gewicht des Eisens ward zu 1,0035 und das des Steins zu 2,9995 oder zu 3 gefunden. Die ganz verschlackte Masse hat ein spec. Gew. von 3,1088. Das regulinische Eisen in den theilweise veränderten Massen erscheint nicht mehr zackig, sondern blättrig und das spec. Gewicht sinkt von 7,0033 auf 6,6222 herab.

Das Wolfsmühler Meteoreisen verhält sich gegen eine wässrige Auflösung von Kupfervitriol aktiv, löst sich auch leicht und schnell in Salpetersäure auf. Bei der Anwendung von Salzsäure entwickelt sich ein schwacher Geruch nach Schwefelwasserstoff, der bald ganz verschwindet und von beigemengtem Schwefeleisen herrühren muss, welches aber selbst mit bewaffnetem Auge nicht aufgefunden werden kann. Das Eisen ist vollkommen rein und von aller Beimischung frei. Es enthält nicht Kohle, Schwefel, Phosphor, Chlor, Arsenik, Blei, Kupfer, Nickel oder Kobalt, auch nicht Silicium oder irgend eine andere Erdbase, sondern nur zweideutige Spuren von Mangan. Das Eisen aus den theilweise veränderten Massen löst sich sehr träge in Salzsäure auf; es enthält unbestimmbare Quantitäten von Kohle und Schwefel, aber eine bedeutende Menge von Silicium, so dass es zuweilen gelatinöse Auflösungen mit Salzsäure bildet. Reducirt das Eisen beim Verbrennen einen Theil der Kieselerde? Und ist die Kohle durch das Cementiren des Eisens mit organischen Substanzen während des Erstarrens auf der Erdoberfläche an das Eisen getreten?

Der unveränderte bläulich-weisse Meteorstein ist in Salzsäure und Königswasser unauflöslich. Salzsäure zieht nur geringe Antheile von Eisenoxydul, Thonerde und Kalkerde aus. Der Stein enthält nicht Schwefel, Phosphor, Bor, Fluor, Chlor, Chrom, kein Alkali, sogar nur Spuren von Bittererde und höchst wenig Manganoxydul.

Er besteht aus:

37,55	Kieselerde
44,23	Thonerde
17,50	Kalkerde
0,53	Eisenoxydul
0,06	Manganoxydul
0,10	Süsserde
0,03	Bittererde
100	

Der Meteorstein ist also in der Art zusammengesetzt, dass sich 3 Antheile Sauerstoff in der Kieselerde und 4 Antheile in den Basen befinden und dass sich die schwächeren Basen zu den stärkeren hinsichtlich des Sauerstoffgehaltes wie 4 zu 1 verhalten. Diese Zusammensetzung ist eigenthümlich und stimmt mit keinem andern bis jetzt bekannten Silicat überein.

Aus der vollständig verschlackten Meteormasse lässt sich durch Wasser eine höchst unbedeutende Menge Schwefelsäure ausziehen, welche nicht an Kalkerde, sondern an oxydirtes Eisen gebunden ist. Die Schlacke löst sich leicht und gelatinirend in Salzsäure auf; sie enthält das oxydirte Eisen im Zustande des Eisenoxyduls, oder als schwarzes Eisenoxyd.

In 100 Theilen wurden gefunden:

19,05	Kieselerde
18,83	Thonerde
5,44	Kalkerde
56,67	schwarzes Eisenoxyd
0,01	Bittererde, Manganoxydul u. Süsserde
100	

wobei das durch den Gang der Analyse erhaltene Eisenoxyd auf Eisenoxydul reducirt worden ist. Die Schlacke ist überbasisch, indem sich der Sauerstoffgehalt der Kieselerde zu dem der Base wie 9,83 zu 24,5 verhält. Dies Verhältniss ist ein ganz zufälliges, von dem Verhältniss des Meteoreisens zum Meteorstein in der Meteormasse und von dem Umstande abhängiges, ob die auf der Erdoberfläche sich bildende Schlacke noch Gelegenheit fand, Kieselerde aus dem Sande aufzunehmen. Diese scheint eine so nothwendige Bedingung zur vollkommenen Verglasung der Meteormasse zu sein, dass bei der Auflösung der Schlacke, selbst der vollständig geflossenen und verglasten, immer noch Reste von ungeschmolzenem Meteorstein zurückbleiben, welche bei der Analyse von der abgewogenen Schlackenmenge in Abzug

gebracht werden müssen. Die in der Schlacke gefundenen 56,67 Eisenoxydoxydul entsprechen 42,51 regulinischem Eisen. Man könnte daher annehmen, dass die Schlacke ursprünglich aus 42,51 Meteoreisen und (19,05 + 18,83 + 5,44) 43,32 Meteorstein, also aus 49,52 p. C. Meteoreisen und 50,48 p. C. Meteorstein bestanden habe. Durch das Ausziehen mittelst des Magnets sind aber in der unveränderten Meteormasse nicht 49,52 sondern 54,75 p. C. Meteoreisen gefunden worden. Die wenig erhebliche Unstimmigkeit mag theils darin zu suchen sein, dass das Verhältniss des Meteorsteins zum Meteoreisen kein constantes ist, theils darin, dass die analysirte Schlacke bei ihrer Bildung offenbar noch Kieselerde von der Erdoberfläche aufgenommen hatte. —

Aus dem Stein von der theilweise veränderten Meteormasse lässt sich durch Wasser ebenfalls schwefelsaures oxydirtes Eisen ausziehen. Dieser Stein ist ein sehr verändertes Gemenge von verschlackter und von unveränderter Meteormasse; er enthält aber ausserdem noch veränderliche Mengen von Eisenoxyd und Eisenoxydhydrat, welche, als neue Produkte der Einwirkung der durch die Blasenräume eingedrungenen atmosphärischen Feuchtigkeit auf die theilweise geschmolzene Masse, in zunehmender Fortbildung begriffen sind.

Für die Kenntniss der Meteormassen bietet hiernach das merkwürdige Naturereigniss, welches sich früher in der Gegend von Thorn zutrug, vier besonders hervortretende Momente. Zuerst die ausserordentliche Grösse des Meteors und des Gewichts der durch das Zerplatzen derselben herabgefallenen Masse; ferner die eigenthümliche Zusammensetzung des Meteorsteins, dann die Beschaffenheit des Meteoreisens, welches sich als ganz reines Eisen verhält, endlich die Veränderungen, welche die Meteormasse von dem Augenblick des Niederfallens bis zum völligen Erstarren auf der Erdoberfläche erleidet. Durch diese Veränderungen zeigen sich die Meteormassen in einer neuen Form, nämlich als gefrittete, als schlackige und verglaste Massen, deren Abkunft nicht leicht zu bestimmen sein würde, wenn sie nicht — wie in Wolfsmühle, — im Gemenge von noch erkennbaren Meteormassen vorkommen.

Dass unter dem oft gebrauchten Ausdruck: „ursprünglicher Zustand der Meteormasse“ derjenige Verbindungszustand der

Gemeng- und Bestandtheile der Masse zu verstehen sei, in welchem die Einwirkung des Sauerstoffs auf das Meteoreisen noch nicht stattgefunden hat, ergiebt sich aus dem Vorgetragenen, dass aber dieser Zustand zugleich derjenige sei, in welchem sich die Meteormasse beim Zerplatzen des Feuermeteors befand, ist nur eine, wenngleich höchst wahrscheinliche Voraussetzung. Die Bildung des Meteors durch eine successiv erfolgende Verdichtung der im unendlichen Himmelsraum verbreiteten Materie, kann ohne Wärmeerzeugung und Lichterscheinung nicht gedacht werden und diese Lichterscheinung muss an Glanz und Intensität so lange zunehmen, bis das Maximum der Verdichtung erreicht ist und die Abkühlung an der Oberfläche der Feuerkugel eintritt. Die Folge dieser Abkühlung ist die Zersprengung der äusseren erstarrten Rinde des Meteors und es ist kein Grund zu der Annahme vorhanden, dass in der erstarrten Meteormasse eine andere Anordnung ihrer Bestandtheile vorgehen sollte, als sie vor dem erfolgten Zersprengen schon stattfand. Nur in dieser Art kann die Umwandlung der Ur- oder Welt-Materie, oder welchen Namen man sonst wählen will, in meteorische Massen, durch die unbekannten Einflüsse unserer Erde, sobald sie in deren Wirkungskreis geräth, zur äusseren Erscheinung kommen. Es sind nicht überzeugende Gründe vorhanden, die Meteormassen für Auswürflinge eines anderen Himmelskörpers, oder überhaupt für schon *fertig gebildete* kleine Himmelskörper anzusehen, welche, wenn sie der Erde in ihrem Laufe begegnen, von derselben angezogen und dann an der Gränze der Atmosphäre leuchtend werden. Ein schon gebildeter Weltkörper, dem eine bestimmte Bahn im Weltall vorgeschrieben ist, wird auf seinem Wege durch andere Himmelskörper zwar Störungen in seiner Bahn erleiden können, aber schwerlich durch sie vernichtet werden. Auch auf andere Himmelskörper mögen Meteormassen niederfallen; aber die Natur dieser Massen wird eine andere sein, als die unserer Meteormassen; sie wird der Natur der Materie des Himmelskörpers, dem sie einverleibt oder assimilirt werden soll, eben so entsprechen, als die Massen unserer Meteore sich den Gesetzen der Materie unterordnen, welche wir in der Rinde unserer Erde erkannt haben. v. **Humboldt's** bedeutungsvolle Worte bilden den Schlussstein solcher Betrachtungen (Kosmos I. 87): „Vom eigentlichen Schaffen als einer That-

handlung, vom Entstehen als Anfang des Seins nach dem Nichtsein, haben wir weder Begriff noch Erfahrung: aber das Werden, der neue Zustand des materiell schon Vorhandenen ist es, was in den Kreisen des Lebens so unaussprechlich fesselt."

V.

Versuche über das Aequivalent des Chroms.

Von

Robert Wildenstein in Aachen.

Das Aequivalent des Chroms bestimmte:

Berzelius zu 351,8
Berlin „ 329,3 u. 328,4
Moberg „ 335,1
Lefort „ 333,5 (Vergl. d. J. B. LI. S. 261.)

welche letztere Zahl durch Umwandlung von chromsaurem Baryt in schwefelsauren Baryt gefunden wurde.

Ich suchte auf ähnliche Weise das Aequivalent des Chroms zu bestimmen, indem ich durch oft wiederholtes Umkrystallisiren vollständig gereinigtes und durch Glühen entwässertes Chlorbaryum mit reinem neutralen chromsauren Kali zersetzte. Der so erhaltene chromsaure Baryt wurde, nachdem sich derselbe vollkommen abgesetzt und die überstehende Flüssigkeit ganz klar geworden, auf ein Filter von bekanntem Aschengehalt abfiltrirt und mit heissem Wasser so lange ausgewaschen, bis das Waschwasser auf Platinblech verdampft keinen Rückstand mehr hinterliess, alsdann getrocknet, gelinde geglüht und gewogen.

Die Uebereinstimmung der nachstehenden 32 Versuche beweisst, dass nach dieser Methode ein gutes Resultat ermöglicht werden kann.

	Chlorbaryum.	Chromsaurer Baryt.	100,00 Th. Chromsaurer Baryt entsprechen p. C. Chlorbaryum.
1	1,5030	1,8357	81,87
2	1,8673	2,2826	81,80
3	1,7778	2,1783	81,61
4	1,8063	2,2088	81,78
5	1,6356	2,0063	81,52
6	1,5564	1,9018	81,84
7	1,2943	1,5813	81,85
8	1,3500	1,6523	81,70
9	1,0540	1,2904	81,68
10	1,3876	1,7016	81,54
11	1,2425	1,5214	81,66
12	1,0440	1,2803	81,55
13	1,2525	1,5309	81,81
14	1,2559	1,5341	81,86
15	1,5970	1,9587	81,54
16	1,1279	1,3809	81,68
17	1,3928	1,7088	81,57
18	1,2173	1,4891	81,75
19	1,3224	1,6193	81,66
20	1,2080	1,4763	81,83
21	1,1750	1,4388	81,66
22	1,2813	1,5663	81,80
23	1,3076	1,6013	81,66
24	1,5031	1,8364	81,85
25	1,2614	1,5463	81,57
26	1,3590	1,6608	81,83
27	1,1810	1,4453	81,71
28	1,4194	1,7388	81,63
29	1,3900	1,7043	81,56
30	1,3148	1,6117	81,58
31	1,2308	1,5070	81,67
32	1,2741	1,5568	81,84

Im Mittel entsprechen demnach:

100,00 Theile Chromsaurer Baryt 81,70 Theilen Chlorbaryum = 60,127 Baryt.

Berechnet man endlich hieraus den Werth eines Aequivalentes Chrom, das des Baryts = 956,77, so erhält man d Zahl: 334,48.

VI.
Ueber die Palladamine.

Von

Dr. *M. Müller*.

(Im Auszuge aus dessen unter gleichem Titel erschienener Inaugural-Dissertation. Göttingen 1853.)

Das Palladium bildet als Chlorür mit dem Ammoniak zwei Verbindungen, eine rothe und eine gelbe, welche aber dieselben Elemente in denselben Gewichtsverhältnissen enthalten.

Auf Veranlassung des Herrn Prof. Wöhler hat der Verf. sich die Aufgabe gestellt, die Natur beider Verbindungen auszumitteln.

Die *rothe* Verbindung wurde 1814 von Vauquelin entdeckt und später von Kane*), Fehling**) und von Fischer***) näher untersucht. Sie entsteht in Form eines schön fleischrothen Niederschlags, wenn man eine mässig concentrirte Lösung von Palladiumchlorür mit einem kleinen Ueberschuss von Ammoniak vermischt.

Nach dem Trocknen bildet sie ein aus zarten Krystallnadeln bestehendes fleisch- oder dunkel-rosenrothes Pulver. Als sie sich einmal sehr allmählig abschied, erhielt sie der Verf. in deutlichen Krystallen, welche sich unter dem Mikroskop bei 200facher Vergrösserung als lange Prismen mit rechtwinklig aufgesetzter Endfläche erkennen liessen, die nach diesen Flächen spaltbar waren.

In kaltem Wasser und verdünnten Säuren ist diese Verbindung fast unlöslich. In feuchtem Zustand oder in Gegenwart von Wasserdämpfen wird sie bei 100° gelb. Im trocknen Zustand behält sie noch bei 180° ihre Farbe, wird aber bei 200° ohne allen Gewichtsverlust gelb, nur blasser wie bei Gegenwart von Wasser. In stärkerer Hitze schmilzt sie und hinterlässt

---

*) *Phil. Trans. R. S.* Lond. 1842. P. II. 275. Berzel. Jahrb. 24. p. 231. —

**) Ann. d. Chem. u. Pharm. XXXI, p. 110.

***) Schweigger's Journ. LI, p. 192. Pogg. Ann. 71, p. 431.

unter Entwicklung von Salmiak und Chlor metallisches Palladium. Sie löst sich in kochendem Wasser unter Zersetzung und Zurücklassung eines geringen braunen Rückstandes. Aus der Lösung scheidet sich beim Erkalten die folgende gelbe Verbindung aus, welche auch bei Zumischung von Salz- oder Salpetersäure niederfällt, während Salmiak aufgelöst bleibt. In verdünnter heisser Salzsäure löst sie sich schnell zu Ammonium-Palladiumchlorür auf. Von stärkerer Salzsäure und Salpetersäure wird sie mit brauner Farbe aufgelöst und aus der salpetersauren Lösung fällt Ammoniak wieder die rothen Krystalle. Von Ammoniak wird sie bei längerem Erwärmen aufgelöst; aus der farblosen Lösung fällen Säuren die gelbe Verbindung.

Diese *gelbe* Verbindung ist von Fischer entdeckt worden, welcher fand, dass die rothe in erwärmtem Ammoniak löslich ist, dass aber nun Säuren, welche das überschüssige Ammoniak wieder sättigen, nicht das rothe Salz, sondern eine neue gelbe Verbindung fällen. Später fand Fehling, dass der gelbe Körper, welcher entsteht, wenn man die rothe Modification im feuchten oder trocknen Zustand bis 200° erhitzt, dieselbe ist, welche Fischer entdeckt hatte.

Diese Verbindung lässt sich demnach auf verschiedene Weise darstellen. Fischer sättigt wässriges Palladiumchlorür mit so viel Ammoniak, dass sich der zuerst entstehende Niederschlag wieder löst und fügt dann Salzsäure bis zur sauren Reaction hinzu, worauf sich sogleich, oder aus verdünnterer Lösung nach einiger Zeit, die Verbindung ausscheidet.

Berzelius dampft die mit Ammoniak übersättigte Palladiumchlorürlösung zur Trockne ab, worauf beim Wiederaufnehmen des Rückstandes in Wasser die gelbe Verbindung bleibt.

Die nach diesen Methoden erhaltene Verbindung ist ein aus feinen Nadeln bestehendes krystallinisches, gelbes Pulver, sehr ähnlich dem Ammonium-Platinchlorid. Bei der mikroskopischen Betrachtung fand sich, dass sie aus stark glänzenden, gelben Octaëdern besteht, allem Anschein nach dem isometrischen System angehörend. Nur wenige Octaëder waren isolirt ausgebildet, fast alle waren in der Richtung einer Axe aneinander gereiht und bildeten so nadelförmige und durch Verästelung baumförmige Aggregate.

In einer Retorte erhitzt wird das Salz zuerst grün, entwickelt etwas Ammoniak, hierauf Salzsäure und Stickgas und zuletzt Salmiak, während 50 p. C. Palladium bleiben. In kaltem Wasser ist dieses Salz fast unlöslich, von Säuren wird es nur schwierig und nur in der Wärme aufgelöst, dagegen ist es leicht löslich in kaltem Ammoniak. Die Lösung in Salpetersäure ist rothbraun und verhält sich wie die salpetersaure Lösung der rothen Verbindung. Die Lösung in Ammoniak giebt mit Säuren wieder die gelbe Verbindung.

Nachdem schon früher Berzelius und Lampadius den Palladium-Gehalt des gelben Salzes übereinstimmend zu 50 p. C. gefunden hatten, fand Fehling*), dass beide Verbindungen, die rothe und die gelbe, einerlei quantitative Zusammensetzung haben, ausdrückbar durch die Formel:

$$PdCl + NH_3,$$

entsprechend in 100 Theilen:

Palladium	50,4
Chlor	33,5
Stickstoff	13,2
Wasserstoff	2,8

Bei Vergleichung der Eigenschaften beider Salze fand Müller, dass das gelbe Salz von kaustischer Kalilauge in reichlicher Menge zu einer gelben Flüssigkeit aufgelöst wurde, ohne dass sich hierbei Ammoniak entwickelte, ja dass man diese Auflösung sogar bis zum Sieden erhitzen kann, ohne dass Ammoniak frei wird. Das rothe Salz verhielt sich eben so, jedoch sieht man, dass es dabei zuvor in das gelbe verwandelt und erst als solches aufgelöst wird.

Dieses Verhalten musste sogleich an die sogenannten Platinbasen erinnern. Bei der Analogie zwischen Platin und Palladium war zu vermuthen, dass die gelbe Verbindung das Salz einer entsprechenden Palladiumbase sein könne. In der That, fasst man seine Formel näher ins Auge, so findet man leicht, dass sie, gemäss dem, was beim Platin bekannt ist, auch auf folgende Art geschrieben werden kann:

$$N \left\{\begin{matrix} Pd \\ H \\ H \\ H \end{matrix}\right\} Cl.$$

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. XXXIX, p. 110

Hiernach ist sie die Chlorverbindung eines Ammoniums, in welchem das vierte Wasserstoff-Aequivalent durch 1 Aequivalent Palladium vertreten wird. Die rothe Verbindung dagegen muss vorläufig einfach als Palladium-Chlorür-Ammoniak $= Pd\,Cl + NH_3$ betrachtet werden.

Jene Ansicht hat sich durch die in dem Folgenden beschriebenen Versuche vollkommen bestätigt. Es ist dem Verf. gelungen, das diesem Ammonium entsprechende Ammoniak, das heisst das entsprechende Ammoniumoxyd, als stark alkalische Base zu isoliren und auch die wichtigsten Sauerstoffsalze davon darzustellen. Nach der nun einmal eingeführten Benennungsweise werde ich diese Base *Palladamin* nennen.

I. Palladamin und seine Verbindungen.

Das Palladamin entsteht, wenn man eine Lösung von Palladium-Chlorür, -Bromür oder -Fluorür oder die von schwefelsaurem oder salpetersaurem Palladiumoxydul mit Ammoniak fällt, den entstehenden Niederschlag im Ueberschuss von Ammoniak wieder auflöst und dann mit der entsprechenden Säure sättigt. Aus dem Chlor- und Bromsalz fällen die Wasserstoffsäuren die Palladaminsalze in Gestalt gelber krystallinischer Niederschläge, von denen die oben beschriebene Chlorverbindung den Typus ausmacht; dagegen bleibt bei dem schwefelsauren, salpetersauren und flusssauren Salz das entstehende Palladiumsalz mit dem zugleich gebildeten Ammoniaksalz in Lösung, aus welcher jedoch das reine Salz nicht abzuscheiden ist.

Die Base kann auf zweierlei Weise isolirt erhalten werden, entweder dadurch, dass man die gelbe Chlorverbindung mit Wasser anrührt und mit Silberoxyd vermischt, oder dadurch, dass man die Lösung des schwefelsauren Salzes durch Barythydrat zerlegt.

In beiden Fällen erhält man eine geruchlose, schwach gelb gefärbte Lösung, die stark alkalisch reagirt, herb alkalisch schmeckt und, auf die Zunge gebracht, Unempfindlichkeit des berührten Theiles erzeugt.

Um nun das Palladamin in fester Form zu erhalten, hat man beim Abdampfen die Anwendung einer höheren Temperatur zu vermeiden und den Zutritt der Luft zu hindern. Man wendet daher am besten eine Retorte an, welche durch ein Wasserbad

erwärmt wird, oder man bringt die Lösung in flachen Schalen unter die Schwefelsäureglocke.

Bei grösserer Concentration scheidet sich aus der dunkelgelb gewordenen Lösung allmählig ein Bodensatz ab, der sich immer mehr vermehrt bis endlich die ganze Flüssigkeit zu diesem festen Körper eingetrocknet ist. Die so erhaltene Masse ist unter dem Mikroskope deutlich krystallinisch und scheint aus Octaëdern zu bestehen. Nimmt man das Abdampfen in einer Retorte vor oder beschleunigt man dies unter der Glocke durch warm gemachten Sand, so ist die zurückbleibende Base von brauner Farbe und amorphem harzartigen Ansehn.

Hat man die Einwirkung von kohlensäurehaltiger Luft und einer höhern Temperatur vermieden, so löst sich das erhaltene Palladium wieder fast vollständig in Wasser, allein ein kleiner Rückstand bleibt stets, und dieser entwickelt mit Säuren übergossen Kohlensäure, mit Salzsäure bildet er salzsaures Palladamin und eine gelbe Lösung. Es verhält sich dieser Rückstand wie ein Gemenge von kohlensaurem Palladamin mit einem Palladoxyd und es ist sehr wahrscheinlich, dass die Gegenwart organischer Körper dessen Bildung veranlasst. Die von diesem geringen Rückstand abfiltrirte Lösung verhält sich wie die ursprünglich erhaltene.

Trocknes Palladamin absorbirt weniger leicht Kohlensäure und hält sich in verschlossenen Gefässen unverändert.

Für sich bis wenig über 100° erhitzt zeigt es keine sichtliche Veränderung, allein in höherer Temperatur zeigt sich ein von einem Punkt ausgehendes förmliches Verglimmen, welches rasch durch die ganze Masse fortrückt und zuweilen so heftig ist, dass die Probe hinweggeschleudert wird.

Es war nicht möglich, das Palladamin in so reinem Zustande und frei von Kohlensäure darzustellen, wie es für eine Analyse nöthig gewesen wäre; daher konnte eine direkte Analyse nicht gemacht werden. Der Umstand jedoch, dass sich diese Base wieder mit Salzsäure vollkommen zu salzsaurem Palladamin verbindet, ist hinreichender Beweis für die Annahme, dass der beschriebene Körper das Palladamin ist und die Formel $\left.\begin{matrix}Pd\\H\\H\\H\end{matrix}\right\} NO$ haben muss.

Die Lösung des Palladamins fällt aus den Kupfer- und Silbersalzen die Basen, ohne dass ein Ueberschuss die geringste Spur vom Niederschlage auflöst, wie es durch die Gegenwart auch der kleinsten Menge von Ammoniak geschehen würde. Versetzt man die Lösung von Palladamin mit etwas Salmiaklösung, so verschwindet nach einiger Zeit die gelbe Farbe des Gemischs und dieses wird farblos; erwärmt man, so riecht man deutlich Ammoniak, kocht man aber, so tritt starke Ammoniakentwicklung ein und es bildet sich das salzsaure Palladdiaminsalz, welches gelöst bleibt. Setzt man das Kochen fort bis sich kein Ammoniak mehr entwickelt, so scheidet sich beim Erkalten gelbes krystallinisches salzsaures Palladaminsalz aus. Wie sich die Salmiaklösung verhält, verhalten sich auch das schwefelsaure Ammoniak und andere Ammoniaksalze. Es geht aus dieser merkwürdigen Reaction hervor, dass das Palladamin eine stärkere Base ist als das Ammoniak. Setzt man eine Lösung des Palladamins in einem flachen Gefässe nur kurze Zeit der Luft aus, so absorbirt sie mit solcher Schnelligkeit Kohlensäure, dass schon nach wenigen Minuten Säuren ein Aufbrausen bewirken. Auch dieses Verhalten zeigt eine wesentliche Verschiedenheit von Ammoniak. Ein Gemisch von Alloxan und Alloxantinlösung zeigt mit der Palladaminlösung in Berührung gebracht keine Murexidreaction, sondern reducirt Palladium.

Die wässrige Lösung der Base hält sich mit Alkohol in Berührung längere Zeit; doch scheint der Einfluss von Licht eine Veränderung zu bewirken. Kocht man aber das Gemisch, so wird das Palladamin zersetzt unter Ausscheidung von metallischem Palladium.

Erwärmt man die Lösung der Base für sich, so bemerkt man selbst bei schwachem Kochen keine Zersetzung, aber bei heftigem und länger fortgesetztem Kochen lässt sich schon durch die Entwicklung eines schwachen Ammoniakgeruchs eine Zersetzung wahrnehmen, indem sich gleichzeitig ein brauner flockiger Körper ausscheidet. Es ist wahrscheinlich, dass die Gegenwart von geringen Spuren organischer Körper diese Zersetzung bewirkt; denn bei den stark alkalischen Eigenschaften dieser Base ist es sehr wahrscheinlich, dass beim Filtriren durch Papier organische Theile aufgelöst werden. Anderntheils lässt sich selbst durch langes Kochen nicht alles Palladamin zerstören.

Kohlensaures Palladamin. Die Lösung des Palladamins zieht, wie erwähnt, an der Luft begierig Kohlensäure an und verwandelt sich in eine krystallinische Masse.

Durch wechselseitige Zersetzung lässt sich dieses Salz darstellen, indem man entweder die gelbe Chlorverbindung mit kohlensaurem Silberoxyd oder das schwefelsaure Palladamin mit kohlensaurem Baryt zerlegt. In beiden Fällen rührt man das Palladaminsalz mit Wasser an und setzt einen kleinen Ueberschuss von kohlensaurem Silberoxyd oder Baryt hinzu und lässt das Gemisch vor dem Filtriren einige Zeit stehen. Das kohlensaure Palladamin geht in Lösung und färbt die überstehende Flüssigkeit goldgelb. Die Darstellung mittelst kohlensauren Silberoxyds hat den Nachtheil, dass sich ein Theil des entstehenden kohlensauren Palladaminsalzes mit dem überschüssigen kohlensauren Silberoxyd und dem Chlorsilber verbindet und von diesen durch Wasser nicht getrennt werden kann. Da jedoch die Darstellung des schwefelsauren Palladamins ebenfalls Schwierigkeiten hat, so ist immer noch die Darstellung aus dem salzsauren Salz vorzuziehen. Dampft man die erhaltene gelbe Lösung bei gelinder Temperatur ab, so erhält man bei geeigneter Concentration schön goldgelbe Octaëder, die schon mit blossem Auge zu erkennen sind. Diese Octaëder scheinen dem isometrischen Systeme anzugehören, wenigstens kann das Auge keine Unregelmässigkeiten wahrnehmen. Zuweilen scheidet sich dieses Salz bloss in Octaëdersegmenten aus, die zwar ansehnlich gross, aber sehr dünn sind, so dass das Salz in glimmerartigen Schuppen erscheint.

Die Lösung dieses Salzes giebt wie die reine Base keine Murexidreaction. Das trockne Salz löst sich ziemlich leicht in Wasser zu einer stark alkalischen Flüssigkeit, welche aus den Salzen von Kalk, Baryt, Quecksilberoxydul, Silberoxyd, Kupferoxyd und Eisenoxydul kohlensaure Salze fällt.

Schwefelsaures Palladamin. Sättigt man die wässrige Lösung von Palladamin mit schwefliger Säure und dampft bei gelinder Wärme ab, so erhält man dieses Salz. Einfacher erhält man es aus dem gelben Chlorsalz. Bringt man nämlich dieses mit wässriger schwefliger Säure zusammen, so verschwindet nach kurzer Zeit der Geruch der letzteren und gleichzeitig löst sich

das sonst so schwer lösliche Chlorsalz mit dunkel braungelber Farbe auf. Eben so erwärmt sich mit Wasser befeuchtetes Chlorsalz in einem Strome von schwefliger Säure und verwandelt sich nach und nach in eine dunkelbraune Masse. Das durch Einwirkung der schwefligen Säure erhaltene Produkt löst sich in Wasser, und bei geeigneter Concentration scheiden sich zweierlei Krystalle aus, die leicht von einander getrennt werden können. Das eine Salz stellt dunkelorangegelbe Octaëder dar und ist das schwefligsaure Palladamin; das andere ist grüngelb und bildet dünne prismatische Blätter. Es ist das von Wollaston entdeckte Ammonium-Palladium-Chlorür.

Um das schwefligsaure Salz aus dem Gemische leichter abzuscheiden, kann man die Lösung mit Alkohol versetzen, bis ein gelber Niederschlag entsteht; setzt man dann noch etwas Alkohol hinzu, so scheidet sich nach einiger Zeit der grösste Theil des Palladaminsalzes aus. Man muss vermeiden, die Lösung dieses Salzes in Berührung mit Alkohol zu kochen, denn es wird dadurch Palladium in metallischen Flittern ausgeschieden.

Das schwefligsaure Palladamin löst sich leicht in Wasser und entwickelt mit stärkeren Säuren schweflige Säure. Mit Ammoniak verbindet es sich überaus leicht zu einem sehr beständigen, farblosen krystallinischen Salz, welches in die Reihe der unten zu erwähnenden Palladdiaminsalze gehört.

Im trocknen und reinen Zustande ist dieses Salz sehr beständig. Gegenwart von organischen Körpern bewirkt leicht eine Reduction. Bis einige Grade über 100 erhitzt, hält sich dieses Salz ohne Zersetzung; in höherer Temperatur zersetzt es sich aber mit ziemlicher Heftigkeit.

Mit kohlensaurem Natron gemengt und geglüht gab es 47,8 p. C. metallisches Palladium. Nach der Formel $\overline{N}\left\{\begin{matrix}Pd\\ \overline{H}\\ \overline{H}\\ \overline{H}\end{matrix}\right\}O\ddot{S}$ müsste es 48,3 p. C. enthalten.

Schwefelsaures Palladamin. Man erhält es wie die vorhergehende Verbindung durch Sättigen der reinen Base mit Schwefelsäure.

Man kann dieses Salz auch durch wechselseitige Zersetzung s dem gelben Chlorsalz und schwefelsauren Silberoxyd dar-

stellen. Uebergiesst man das gelbe Salz mit einer Lösung des Silbersalzes, so zeigt sich schon in der Kälte eine Einwirkung und die Flüssigkeit färbt sich gelb. Das ausgeschiedene Chlorsilber ist auch bei dieser Operation durch etwas Palladium gelb gefärbt, was um so mehr der Fall ist, wenn höhere Temperatur angewandt wird. Ich habe nicht näher untersucht, worauf dieser Umstand beruht.

Mischt man eine Lösung von schwefelsaurem Palladoxydul mit Ammoniak, so entsteht ein brauner, nicht krystallinischer Niederschlag, der sich in einem grossen Ueberschuss des Fällungsmittels fast vollständig wieder löst. Diese Lösung enthält Palladamin aber mit Ammoniak verbunden als Palladdiamin an Schwefelsäure gebunden. Setzt man zu dieser Lösung Schwefelsäure, so entsteht zwar eine gelbe Färbung, aber es scheidet sich kein schwefelsaures Palladaminsalz aus, und da dieses in der Lösung mit schwefelsaurem Ammoniak vermischt ist, so ist es nicht möglich, das schwefelsaure Palladamin hieraus abzuscheiden.

Dieses Salz krystallisirt in kleinen orangegelben Octaëdern, die sich ziemlich leicht in Wasser lösen. Diese Lösung giebt mit Salmiak und andern Chlorverbindungen einen Niederschlag von gelbem Chlorpalladamin.

Das trockne Salz hält sich bei 150° noch unzersetzt und verliert nichts an Gewicht, aber bis gegen 300° erhitzt verändert es sich plötzlich und zersetzt sich mit grosser Heftigkeit, metallisches Palladium zurücklassend.

Die Analyse dieses Salzes wurde in der Weise ausgeführt, dass durch Glühen mit kohlensaurem Natron der Palladiumgehalt, und durch Fällen der Lösung einer andern Portion mittelst salpetersauren Baryts die Schwefelsäure bestimmt wurde. Auf diese Weise wurden 44,4 p. C. Palladium und 35,1 p. C. Schwefelsäure gefunden. Nach der Formel $\not{\mathrm{N}} \left\{ \begin{matrix} \mathrm{Pd} \\ \not{\mathrm{H}} \\ \not{\mathrm{H}} \\ \not{\mathrm{H}} \end{matrix} \right\} \mathrm{O} \, \dddot{\mathrm{S}}$ muss das Salz 45,2 Palladium und 34,7 Schwefelsäure enthalten.

Salpetersaures Palladamin. Durch wechselseitige Zersetzung von gelbem Chlorsalz mit salpetersaurem Silberoxyd erhält man

eine gelbe Lösung, welche sich wie salpetersaures Palladamin verhält.

Bei dem Versuche, dieses Salz in fester Form zu erhalten, zersetzte es sich, wie es denn überhaupt sehr unbeständig zu sein scheint. Der beim Eindampfen der Lösung erhaltene Rückstand zersetzte sich beim Erhitzen auf dem Platinbleche mit grosser Heftigkeit.

Jod-Palladamin. Diese Verbindung ist schon von Fehling dargestellt und als Palladiumjodür-Ammoniak beschrieben worden:

Palladiumjodür löst sich leicht und unter Wärmeentwicklung selbst in verdünntem Ammoniak zu einer blassgelben Lösung, welche, mit Jodwasserstoffsäure oder einer andern Säure versetzt, sich plötzlich dunkel färbt und das Jodpalladamin als ein rothgelbes Pulver absetzt. Wird dieses rasch ausgewaschen, schnell zwischen Fliesspapier ausgepresst und im Vacuum über warmem Sand getrocknet, so behält es diese ursprüngliche rothgelbe Farbe; bleibt es aber längere Zeit mit Feuchtigkeit in Berührung, so verwandelt es sich, nach der Beobachtung von Fehling, rasch in eine rothe Krystallmasse ohne Aenderung der Zusammensetzung. Dieselbe Veränderung geht vor sich, wenn der rothgelbe Niederschlag mit Wasser gekocht wird. Lässt man die nicht concentrirte Lösung von Palladiumjodür in Ammoniak längere Zeit an einem warmen Orte stehen, so scheiden sich allmählig halb metallisch glänzende, dunkelviolette Octaëder von Jod-Palladamin aus.

Dieses Salz ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in kochendem etwas mehr; kocht man die Lösung längere Zeit, so entwickelt sich eine Spur Ammoniak und die Flüssigkeit setzt beim Verdunsten einen röthlichen Körper ab, der wahrscheinlich Ammonium - Palladiumjodür ist. Kochende Salpetersäure löst die rothgelbe Verbindung unter Entwicklung von Jod zu salpetersaurem Palladoxydul auf.

Die von Fehling ausgemittelte Zusammensetzung dieses Salzes ist in vollkommener Uebereinstimmung mit der Formel:

$$\overline{N}\left\{\begin{matrix}Pd\\ \overline{H}\\ \overline{H}\\ \overline{H}\end{matrix}\right\}\overline{J}$$

Brom-Palladamin. Die Lösung von Palladiumbromür giebt mit Ammoniak versetzt einen rothen, krystallinischen Niederschlag, der die täuschendste Aehnlichkeit mit der unter den nämlichen Umständen entstehenden Chlorverbindung hat. Wie diese, besteht auch diese Bromverbindung aus mikroskopischen, langen prismatischen Krystallen mit rechtwinklig aufgesetzten Endflächen. Auch diese Verbindung geht unter den nämlichen Umständen wie die rothe Chlorverbindung in ein gelbes Salz über, verhält sich überhaupt derselben so ähnlich, dass man sie nur durch Nachweisung des Bromgehalts von derselben zu unterscheiden vermag.

Löst man diese Verbindung in erwärmtem Ammoniak auf, so erhält man eine fast farblose, zuweilen schwach gelb gefärbte Flüssigkeit, die, mit Bromwasserstoffsäure versetzt, zuerst gelb wird und dann einen gelben krystallinischen Körper ausscheidet. Dieser krystallinische Niederschlag ist das Brom-Palladamin. Es bildet, wie die entsprechende Chlorverbindung, zu baum- und nadelförmigen Aggregaten verwachsene mikroskopische Octaëder, und löst sich nicht in kaltem, leichter in warmem Wasser. Die Lösung, längere Zeit gekocht, entwickelt etwas Ammoniak und scheidet einen braunen flockigen Körper ab.

Mit Salzsäure gekocht, entwickelt sich etwas Bromwasserstoff, doch wird selbst bei längerem Kochen nicht alles Brom ausgetrieben, wiewohl das Salz grösstentheils zersetzt wird. In Essigsäure, schwefliger Säure, Kali und Natronlauge und kohlensauren Alkalien ist das Salz leicht löslich.

Kocht man das Brom-Palladamin mit Salpetersäure, so entwickelt sich etwas Bromdampf, und beim Concentriren scheiden sich Krystalle von Ammonium-Palladiumchlorür aus, bei fortgesetztem Kochen wird auch dieses Salz wieder zersetzt und es bilden sich dann dunkelviolette, metallglänzende, octaëdrische Krystalle von Ammonium-Palladiumbromid aus.

Aehnlich wie Salpetersäure wirken Brom und Chlor.

Da diese Verbindung in allen ihren Eigenschaften der Chlorverbindung so ähnlich ist, so war eine blosse Palladiumbestimmung hinreichende Cotrole für die Richtigkeit der Formel:

$$\not{\mathrm{N}}\left\{\begin{matrix}\mathrm{Pd}\\ \mathrm{H}\\ \mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\not{\mathrm{Br}}$$

Nach dieser muss das Salz 35,85 p. C. Palladium enthalten. Durch die von mir gemachte Analyse wurden 35,26 erhalten.

Chlor-Palladamin. Das Wesentlichste über diese Verbindung wurde schon in der Einleitung bemerkt und nur Weniges ist diesem noch hinzuzufügen.

Es darf hier nicht übergangen werden, Einiges über die Zersetzungen dieses Salzes durch Einwirkung anderer Agentien anzuführen. Wie schon bemerkt ist dieses Salz in Wasser fast unlöslich; kocht man eine grössere Quantität davon mit Wasser und kühlt dann längere Zeit bis zu 16° ab, so enthält die Lösung $^1/_{328}$ Salz aufgelöst. Wird das Kochen lange Zeit fortgesetzt und das verdampfende Wasser immer wieder ersetzt, so färbt sich die Lösung allmählig dunkelgelb, entwickelt einen schwachen Geruch nach Ammoniak und scheidet einen braunen unkrystallinischen Körper ab, der sich wie Ammoniak haltendes Palladiumoxydul verhält. Lässt man nun diese braune Lösung erkalten, so scheidet sich kein Chlor-Palladamin aus und erst bei grösserer Concentration zeigen sich Krystalle von Ammonium-Palladiumchlorür.

Rührt man die Chlorverbindung mit Wasser an und leitet Chlorgas hinein, so bemerkt man schon nach kurzer Zeit eine braune Färbung, es tritt schwache Gasentwicklung ein und das Salz löst sich mit tief rothbrauner Farbe auf. Mischt man alsdann Ammoniak hinzu, so wird rothes Palladiumchlorür-Ammoniak gefällt. Kocht man die rothbraune Lösung mit Kalilauge, so entwickelt sich Ammoniak. Concentrirt man die Lösung, so erhält man Krystalle von Ammonium-Palladiumchlorür. Setzt man aber das Einleiten von Chlorgas weiter fort, so entsteht starke Gasentwicklung und es wird der Geruch nach Chlorstickstoff bemerkbar; lässt man nun die Flüssigkeit etwas erkalten, so scheiden sich dunkelrothe, fast schwarze octaëdrische Krystalle von Ammonium-Palladiumchlorid aus.

Uebergiesst man diese Krystalle mit Ammoniak, so wird dieses mit grosser Heftigkeit schon in der Kälte zersetzt und es bildet sich rothes Palladiumchlorür-Ammoniak. Bei fortgesetztem Einwirken von Chlorgas wird auch dieses Salz zerstört und es bleibt Palladiumchlorid in der Lösung.

Säuren wirken im Allgemeinen, wenn sie in gelinder Wärme auf Chlor-Palladamin einwirken, wie bei der Bildung des schwefflig-

sauren Palladamins angegeben wurde. Es bildet sich ein entsprechendes Palladaminsalz und Ammonium Palladiumchlorür.

Folgendes Schema erläutert diesen Process.

$$2(\bar{\mathrm{H}}_3\mathrm{Pd}\,\bar{\mathrm{N}}\bar{\mathrm{C}}\mathrm{l}) + \ddot{\mathrm{S}} + \dot{\bar{\mathrm{H}}} \text{ zerfallen in } \bar{\mathrm{H}}_4\bar{\mathrm{N}}\bar{\mathrm{C}}\mathrm{l}, \mathrm{Pd}\bar{\mathrm{C}}\mathrm{l}$$

$$\text{und } \bar{\mathrm{N}} \begin{Bmatrix}\mathrm{Pd} \\ \bar{\mathrm{H}}_3\end{Bmatrix} \mathrm{O}\ddot{\mathrm{S}}$$

$$\overline{}$$

$$2(\bar{\mathrm{H}}_3\bar{\mathrm{N}}\mathrm{Pd}\bar{\mathrm{C}}\mathrm{l}) + \ddot{\mathrm{S}} + \bar{\mathrm{H}}\mathrm{O}.$$

Schweflige Säure zeigt diese Einwirkung am vollkommensten, da sie schon in der Kälte ein starkes Lösungsmittel für das Chlorsalz ist. Da die Einwirkung der übrigen Säuren durch Wärme unterstützt werden muss, so bilden sich gewöhnlich secundäre Produkte.

Fluor-Palladamin. Bringt man eine Lösung von Fluorsilber in das Chlor-Palladamin, so bildet sich augenblicklich Chlorsilber und die überstehende Flüssigkeit färbt sich gelb. Durch allmählig hinzugesetztes Salz lässt sich alles Silber als Chlorsilber fällen. Die erhaltene gelbe Flüssigkeit verhält sich in allen ihren Eigenschaften wie eine Lösung von Fluor-Palladamin; sie giebt mit Chlorwasserstoffsäure oder Chlorüren gelbes krystallinisches Chlor-Palladamin; eben so verhält sie sich gegen Bromwasserstoff- und Jodwasserstoffsäure.

Ein Versuch, diese Lösung einzudampfen und das Salz in fester Form darzustellen gab kein genügendes Resultat; denn als die Lösung in einem Platintiegel gegen 60—70° erwärmt wurde, trübte sie sich plötzlich, entwickelte einen schwachen Geruch nach Ammoniak und setzte einen braunen Niederschlag ab. Dieser Niederschlag war denen ähnlich, deren schon mehrmals als bei der Zersetzung der Palladaminsalze entstehend, erwähnt wurden, enthielt aber eine geringe Menge von Fluor. Die abfiltrirte Flüssigkeit war farblos, roch etwas ammoniakalisch, enthielt viel Palladium und ätzte Glas, weshalb alle diese Versuche in Platingeräthschaften ausgeführt werden mussten. Nachdem diese Flüssigkeit etwas eingedampft war, schieden sich beim Erkalten ziemlich grosse farblose Krystalle aus, welche Fluor-Palladamin waren.

Weitere Versuche, reines Fluor-Palladamin in trockner Form darzustellen, scheiterten alle an der leichten Zersetzbarkeit dieses Salzes. Es ist auffallend, dass es dieselbe mit den Sauer-

stoffsalzen des Palladamins gemein hat, wie auch die grosse Löslichkeit desselben eine merkwürdige Abweichung von dem allgemeinen Charakter der übrigen Haloidverbindungen des Palladamins ausmacht*).

Mit der Fluorverbindung soll nun die Beschreibung der Palladaminsalze geschlossen werden; da die beschriebenen Salze jedenfalls das Palladamin hinreichend charakterisiren, und im Folgenden sollen nun das Palladdiamin und dessen Verbindungen betrachtet werden.

II. Palladdiamin und seine Verbindungen.

Nachdem schon Fischer gefunden hatte, dass das rothe Palladiumchlorür-Ammoniak ohne Farbe von kaustischem Ammoniak aufgelöst wird, fand Fehling; dass 100 Th. der gelben Varietät (des Chlor-Palladamins) zwischen 15 und 16 Th. trocknes Ammoniakgas und, unter Entfärbung, 24 bis 24,7 feuchtes Ammoniakgas aufnehmen, dass die so gebildete Verbindung in Wasser leicht löslich ist und dass sie aus dieser Lösung in farblosen Krystallen erhalten werden kann.

Die erstere Verbindung entspricht der Formel $PdCl + 2NH_3$, die letztere ist dieselbe mit 1 Aeq. Wasser.

Nachdem die wahre Natur des Palladiumsalzes ausgemittelt war, lag es nahe zu erkennen, dass man es hier mit dem Salz einer zweiten Palladiumbase zu thun haben werde, analog der Chlorverbindung der von Reiset entdeckten zweiten Platinbase. Denn setzt man, nach Prof. Wöhler's Vorschlag, die Formel um zu

$$N \left\{ \begin{matrix} NH_4 \\ H \\ H \\ Pd \end{matrix} \right\} Cl$$

so hat man die Zusammensetzung des Reiset'schen Platinsalzes, nur das Platin substituirt durch Palladium.

*) Zu diesen Abweichungen gehören auch die in den Annal. d. Chemie u. Pharm. Bd. LXXXIV, p. 75 in der Note hervorgehobenen anderen Eigenthümlichkeiten, die für die Ansicht, dass die Flusssäure eine Sauerstoffsäure sei, zu sprechen scheinen.

Aus dem folgenden Verhalten dieses Salzes und den daraus hervorgebrachten Verbindungen geht, wie mir scheint, hervor, dass diese Vermuthung vollkommen gegründet ist, dass es also ein Ammonium giebt, worin 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. Ammonium vertreten ist, gleich wie im Aethyl- und Methyl-Amin Wasserstoffatome durch die zusammengesetzten organischen Radicale ersetzt sind.

Das dem Ammoniak entsprechende basische Oxyd dieser Verbindung müsste eigentlich, analog den bereits eingeführten Namen Aethylamin, Methylamin etc. Ammonpalladamin genannt werden, allein da man hierbei leicht an ein gewöhnliches Ammoniumsalz denken könnte, so ziehe ich es vor, dafür den Namen *Palladdiamin* vorzuschlagen.

Das Palladdiamin entsteht stets, wenn ein Palladium- oder Palladamin-Salz mit überschüssigem Ammoniak behandelt wird. Aus der farblosen Auflösung erhält man beim Verdunsten das Ammonpalladamin-Salz in farblosen Krystallen. So erhält man die oben erwähnte Chlorverbindung leicht in farblosen Prismen durch Auflösen des gelben Chlorpalladamins in kaustischem Ammoniak, indem man das verdunstende Ammoniak zuweilen durch neuen Zusatz ersetzt.

Um die Base daraus darzustellen, vermischte ich seine Lösung allmählig mit frisch gefälltem Silberoxyd. Es bildete sich sogleich Chlorsilber und die Flüssigkeit wurde stark alkalisch. Sie hatte zwar einen schwachen Geruch nach Ammoniak angenommen, der aber beim Kochen sich nicht vermehrte, sondern ganz verschwand unter Abscheidung von etwas aufgelöst gewesenem Chlorsilber. Nachdem die Lösung verdunstet worden war, erstarrte sie beim Erkalten zu einem Aggregat von sehr langen, farblosen Prismen, die alkalisch reagirten. Allein bei näherer Untersuchung zeigte es sich, dass dieser Körper Silberoxyd enthielt, also eine Verbindung desselben mit Palladdiamin zu sein schien.

Da es mir nicht gelang, diesen Silbergehalt durch Zumischung von Chlor-Palladdiamin zu entfernen, so versuchte ich die Isolirung der Base aus dem schwefelsauren Salz mit Barythydrat. Ersteres wurde dadurch bereitet, dass eine Lösung von schwefelsaurem Palladiumoxydul mit überschüssigem Ammoniak versetzt und gekocht wurde. Darauf wurde die Schwefelsäure

mit Barythydrat ausgefällt und eine kleine Menge Ammoniak, von gebildetem schwefelsauren Ammoniak herrührend, durch Erwärmen entfernt. Es wurde so eine von Baryt und Ammoniak freie, stark alkalisch reagirende, blassgelbe Flüssigkeit erhalten, welche beim Verdunsten die Base, jedoch nicht ganz unzersetzt, als krystallinische Masse zurückliess.

Ihre Lösung ist geruchlos, reagirt stark alkalisch und fällt aus den Salzen von Kupfer, Eisen, Kobalt, Nickel und Thonerde die Basen. Sie fällt aber nicht die Silbersalze.

Wird sie stark gekocht, so entwickelt sie etwas Ammoniak, indem sie sich gelb färbt, wahrscheinlich durch Bildung von Palladamin. Ganz besonders leicht wird sie bei Gegenwart von organischer Materie, welche sie beim Filtriren durch Papier aufnimmt, zersetzt und dadurch dunkelbraun gefärbt. Ueber 100° erhitzt wird die trockne Base zuerst gelb, schmilzt dann und zersetzt sich unter schwacher Detonation.

Mit einer Lösung von Salmiak zum Sieden erhitzt, entwickelt sie Ammoniak daraus, ohne dass sich die Flüssigkeit gelb färbt.

An der Luft absorbirt sie Kohlensäure, jedoch nicht so rasch, wie das Palladamin.

Mit Säuren gerade gesättigt bildet sie in der Kälte Salze ohne Zersetzung. Ein Ueberschuss von Säure aber, besonders von Wasserstoffsäuren, bewirkt sogleich ihr Zerfallen in Ammoniak und in Palladamin, ganz besonders in der Wärme.

Kohlensaures Palladdiamin. Die reine Base zieht wie erwähnt an der Luft allmählig Kohlensäure an und trocknet zu einer krystallinischen Salzrinde ein, die mit Säure stark aufbraust.

Durch Zersetzung der Chlorverbindung mit kohlensaurem Silberoxyd erhält man dieses Salz am leichtesten; wiewohl so nicht ganz frei von Silber.

Schwefelsaures Palladdiamin giebt mit kohlensaurem Baryt schwefelsauren Baryt und eine farblose Lösung, welche bei gehöriger Concentration krystallisirt.

Ausser auf den angegebenen Wegen bildet sich dieses Salz noch bei der unten anzugebenden freiwilligen Zersetzung des cyansauren Palladamins.

Das kohlensaure Palladdiamin krystallisirt in lebhaft glänzenden, farblosen, prismatischen Krystallen, die in Säure haltender Luft oberflächlich-gelb werden und sich wenige Grade über 100 in ein gelbes Salz verwandeln.

Seine Lösung ist farblos, stark alkalisch, fällt Kupfer-, Silber-, Baryt- und Kalk-Salze, und giebt keine Murexid-Reaction.

Schwefligsaures Palladdiamin. Schon beim schwefligsauren Palladamin wurde erwähnt, dass wenn man dieses mit Ammoniak zusammenbringt, ein farbloses krystallinisches schwer lösliches Salz gebildet wird; dieses ist das schwefligsaure Palladdiamin. Versetzt man eine Lösung von freiem Palladdiamin mit schwefliger Säure, so erhält man sogleich oder nach einiger Zeit einen Niederschlag von diesem Salze.

Es krystallisirt in kleinen prismatischen Krystallen, wegen der Kleinheit nicht genauer bestimmbar, und zeichnet sich durch seine Schwerlöslichkeit in Wasser und Unlöslichkeit in Alkohol, so wie durch seine Beständigkeit aus.

Bei einer Temperatur von 125° bleibt es unverändert und wird erst gegen 200° gelb.

Mit concentrirten Säuren gekocht entwickelt es schweflige Säure und bildet mit der angewandten Säure ein Palladamin- und ein Ammoniak-Salz.

Die Analyse dieses Salzes gab:

	Gefunden.	Berechnet.
Ammoniak	27,10	26,66
Palladium	42,15	41,80
Schweflige Säure	24,92	25,30
Sauerstoff	—	6,24

Entsprechend also der Formel:

$$\mathrm{N}\left\{\begin{matrix}\mathrm{NH_4}\\ \mathrm{H}\\ \mathrm{H}\\ \mathrm{Pd}\end{matrix}\right\}\mathrm{O\,\ddot{S}}$$

Die Analyse wurde auf folgende Weise ausgeführt:

Das bei 120° getrocknete Salz wurde in einem geeigneten Apparat mit einem Ueberschuss von einer höchst concentrirten Kalilauge destillirt, das so erhaltene Ammoniak in wässrige Salzsäure geleitet und als Platinsalmiak bestimmt. Aus dem Rück-

stande wurde die schweflige Säure als schwefelsaurer Baryt abgeschieden, nachdem vorher durch Zusatz von concentrirter Salpetersäure die schweflige Säure in Schwefelsäure übergeführt war. Das Palladium wurde als Palladiumjodür ausgefällt und durch anhaltendes Glühen desselben im metallischen Zustande erhalten und so bestimmt.

Schwefelsaures Palladdiamin. Versetzt man eine Lösung von schwefelsaurem Palladoxydul mit Ammoniak im Ueberschuss, so löst sich der zuerst entstandene braune Niederschlag wieder auf und es bildet sich neben etwas schwefelsaurem Ammoniak das schwefelsaure Palladdiamin. Durch Erwärmen der Lösung mit etwas Barythydrat kann man das Ammoniaksalz entfernen. Die concentrirte Lösung giebt farblose, prismatische Krystalle, die sich leicht in Wasser, nicht in Alkohol lösen und mit Salzsäure Chlor-Palladamin bilden.

Chlor-Palladdiamin. Die Bereitung dieses Salzes wurde schon oben beschrieben. Es kryrtallisirt in grossen, farblosen, fast rechtwinkligen, vierseitigen Prismen, dem klinorhombischen Systeme angehörend. Bei 120° verliert es 1 Aeq. Ammoniak und 1 Aeq. Wasser und verwandelt sich in gelbes Chlor-Palladamin.

Wird die Lösung dieses Salzes mit irgend einer Säure versetzt, so färbt sich die Flüssigkeit goldgelb und setzt krystallinisches Chlor Palladamin ab. Selbst Kohlensäure bis zur Sättigung in die wässrige Lösung geleitet, scheidet nach einigen Stunden geringe Mengen des letzteren Salzes ab.

Nach der Analyse von Febling wurde in dem krystallisirten wasserhaltigen Salz gefunden:

			Berechnet.
Stickstoff	21,041	21,416	21,46
Wasserstoff	5,388	5,698	5,21

100 Theile gelbes Chlorpalladium nahmen, nach demselben, 24,6 Theile Ammoniak auf, statt 24,7, was 1 Aequivalent entspricht. Hiernach wird seine Zusammensetzung ausgedrückt durch die Formel:

$$\bar{N}\left\{\begin{matrix}\bar{H}\bar{N}_4\\ \bar{H}\\ \bar{H}\\ Pd\end{matrix}\right\}\bar{C}l$$

Das krystallisirte Salz enthält ausserdem 1 Aeq. Wasser, womit der gefundene Wasserstoffgehalt genügend übereinstimmt.

Brom-Palladdiamin. Wird die Lösung des Palladiumbromür's mit concentrirtem Ammoniak im Ueberschuss versetzt, oder das Palladiumbromür-Ammoniak oder Brom-Palladamin in Ammoniak gelöst und die farblose Lösung concentrirt, so scheiden sich ansehnlich grosse, gut ausgebildete, fast farblose, meist tafelartige Krystalle von Brom-Palladdiamin aus.

Die Krystalle sind kurze, klinorhombische Prismen mit einem grössern Seitenkantenwinkel von 98°, deren Endflächen unter einem vom rechten wenig abweichenden Winkel aufgesetzt sind.

In reiner Luft ist dieses Salz ziemlich beständig, dagegen verliert es durch Einfluss von Säuredämpfen leicht seinen Glanz und wird oberflächlich durch gebildetes Palladaminsalz gelb.

Im Uebrigen verhält sich dieses Salz der Chlorverbindung analog und unterscheidet sich von dieser nur durch den Habitus der Krystalle, welcher beim Bromsalz kurz tafelförmig, beim Chlorsalz dagegen mehr lang gestreckt prismatisch ist.

Jod-Palladdiamin. Die Lösung von Palladiumjodür oder von Jod-Palladamin in heissem concentrirten Ammoniak, in einer Atmosphäre von Ammoniakgas, oder unter fortwährendem Zusatze von Ammoniak verdunstet, liefert farblose Krystalle. Leitet man über Palladiumjodür Ammoniakgas, so färbt sich dieses weiss, indem 100 Theile Salz 19,4 Theile Ammoniakgas aufnehmen, das heisst 1 Aeq. Salz nimmt 2 Aeq. Ammoniak auf.

Die Krystalle verlieren an der Luft schnell Ammoniak unter gelblicher Färbung; auch in verschlossenen Gefässen färben sie sich nach einem halben Jahre gelbroth.

Die von Fehling gemachte Analyse von diesem Salz stimmt sehr gut mit der Formel:

$$\mathrm{N}\left\{\begin{matrix}\mathrm{NH_4}\\ \mathrm{H}\\ \mathrm{H}\\ \mathrm{Pd}\end{matrix}\right\}\mathrm{J}.$$

Fluor-Palladdiamin. Die Darstellung dieses Salzes wurde schon beim Fluor-Palladamin angegeben. Setzt man, noch ehe die Zersetzung des letzteren eingetreten ist, Ammoniak zu der durch Zersetzung von Fluorsilber mit Chlor-Palladamin erhaltenen Lösung, so erhält man beim Eindampfen die ganze Menge des

Palladaminsalzes als Fluor-Palladdiamin. Dieses Salz bildet farblose Krystalle von der Form der Bromsalzes, die luftbeständig, sich leicht in Wasser lösen, aber selbst in möglichst trocknem Zustande Glas angreifen. Chlor-, Jod- und Brom-Wasserstoff fällen in der Kälte erst nach längerer Zeit, sogleich in der Wärme die entsprechenden Palladaminsalze. Dagegen giebt eine Lösung dieses Salzes mit überschüssiger Fluorwasserstoffsäure versetzt weder in der Kälte noch in der Wärme einen Niederschlag des entsprechenden Palladaminsalzes.

Fluorkiesel-Palladdiamin. Setzt man zu der Lösung eines Palladdiaminsalzes Kieselfluorwasserstoffsäure, so entsteht nach kurzer Zeit ein Niederschlag von farblosen, ziemlich grossen, perlglänzenden Krystallschuppen, der in Weingeist nicht, in kaltem Wasser wenig, aber leicht im warmem Wasser löslich ist und sich beim Erkalten in grossen Krystallblättern wieder ausscheidet. Dieser Körper ist seinem Gesammtverhalten nach das Fluor-Kiesel-Palladdiamin. Mit überschüssiger Kieselfluorwasserstoffsäure versetzt entsteht selbst in der Wärme weder ein Niederschlag noch eine Färbung, welche auf gebildetes Palladaminsalz hindeuteten. Es verhält sich sonach dieses Salz dem Fluorsalze ganz analog und ist mit diesem und dem schwefligsauren Palladdiamin das beständigste Salz dieser Base.

Kalte Salzsäure bewirkt in der Lösung dieser Verbindung erst nach längerer Zeit gelbe Färbung und Fällung von Chlor-Palladamin. In der Wärme geschieht dies sogleich.

Bis gegen 160° erhitzt werden die Krystallschuppen gelb und zersetzen sich in höherer Temperatur vollständig, metallisches Palladium von der Form des Salzes zurücklassend.

Anhangsweise will ich noch einen Versuch beschreiben, den ich anstellte in der Absicht, durch die Vereinigung von Palladamin und Cyansäure einen Harnstoff hervorzubringen, in welchem $^1/_4$ des Wasserstoffs durch Palladium vertreten sein müsse.

Zu diesem Zwecke wurde Chlor-Palladamin mit cyansaurem Silberoxyd und Wasser in Berührung gebracht. Schon in der

Kälte verschwand die gelbe Farbe des Palladaminsalzes und die Flüssigkeit färbte sich schwach gelb. Es ging sonach ein Austausch der Elemente vor sich und es musste sich cyansaures Palladamin in Lösung befinden, wie auch die Reaction auf Palladium bestätigte. Nachdem die beiden Salze hinlänglich lange auf einander gewirkt hatten, wurde die Flüssigkeit abfiltrirt und versucht, dieselbe durch Concentration zum Krystallisiren zu bringen; allein die hierzu angewandte Temperatur von noch nicht 40° bewirkte schon eine Veränderung in der Mischung; denn unter plötzlich eintretender heftiger Kohlensäure-Entwicklung entfärbte sich die Flüssigkeit ohne sich zu trüben. Nach kurzer Zeit war dieses Aufbrausen von *Kohlensäure* beendigt und die Flüssigkeit konnte ohne weitere Zersetzung concentrirt werden. Beim allmähligen Verdunsten schieden sich stark glänzende farblose prismatische Krystalle aus.

Dieses Salz brauste mit Säuren und gab mit Salzsäure den charakteristischen Niederschlag von Chlor-Palladamin. Weitere Untersuchungen zeigten, dass dieses Salz kohlensaures Palladdiamin war.

Aus diesem Versuch geht also hervor, dass sich das cyansaure Palladamin, gleich den cyansauren Alkalien in Berührung mit Wasser sehr leicht zersetzt und sich in Kohlensäure und Palladdiamin verwandelt, nach der Gleichung

$$NH_3PdO + C_2NO + 3HO$$
$$= N_2H_6PdO + 2CO_2$$

indem von der gebildeten Kohlensäure die Hälfte frei weggeht. Es bleibt nun noch zu versuchen übrig, wie sich die Base und die Säure ohne Gegenwart von Wasser zu einander verhalten.

III. Palladäthylamin.

Es war mit grosser Wahrscheinlichkeit vorauszusehen, dass sich die oben abgehandelten Verhältnisse auch mit den neu entdeckten Ammoniaken, die organische Radicale als Substitute für Wasserstoff enthalten, wiederholen werden, es war also zu vermuthen, dass es ein Ammonium geben werde, in welchem $^1/_4$ des Wasserstoffs durch Palladium und ein anderes $^1/_4$ durch Aethyl vertreten ist. Denkt man dabei an Di- und Tri-Aethylamin, an Aethylmethylamin, an Aethylmethylamylamin, so hat man eine Ahnung von der Existenz einer Reihe von Ammoniak-

basen, die mit ihren Salzen allein schon dereinst einen der weitläufigsten Abschnitte im Gebiete der Chemie ausmachen müssten. Die Zeit gestattete mir nicht hierüber ausführlichere Versuche anzustellen, und ich musste mich darauf beschränken, die Existenz von nur einigen dieser Basen nachzuweisen.

Palladäthylamin. Vermischt man eine Lösung von Palladiumchlorür mit ammoniakfreiem Aethylamin, so entsteht ein röthlichgelber, krystallinischer Niederschlag, der wahrscheinlich $PdCl + C_4H_7N$ ist. Er ist löslich in einem Ueberschuss von Aethylamin. Mischt man zu der farblosen Lösung Salzsäure, so entsteht ein blassgelber Niederschlag, der nach einiger Zeit krystallinisch und dunkelgelb wird. Bei der mikroskopischen Betrachtung zeigte es sich, dass er aus prismatischen, meist kreuzförmig verwachsenen Krystallen besteht, in der Form ganz verschieden von dem entsprechenden Palladaminsalz. Ohne Zweifel ist dieser Körper die Chlorverbindung des Palladäthylamins.

$$N\left\{\begin{array}{l} C_4H_5 \\ H \\ H \\ Pd \end{array}\right\}Cl$$

Dieses gelbe Salz wird von Aethylamin zu einer farblosen Flüssigkeit aufgelöst, aus der man beim Verdunsten sehr leicht ein Salz in farblosen Prismen erhält, das zufolge seiner Entstehungsweise und seiner Reactionen das Chlorür des *Palladdiäthylamins* sein muss =

$$N\left\{\begin{array}{l} C_4H_5 \\ C_4H_7N \\ H \\ Pd \end{array}\right\}Cl$$

Palladäthyldiamin. Uebergiesst man Chlorpalladamin mit wässrigem Aethylamin, so verschwindet bald die gelbe Farbe des erstern und unter schwacher Erwärmung löst sich dieses zu einer farblosen Flüssigkeit, die beim Erkalten farblose Krystalle ausscheidet, welche grosse Aehnlichkeit mit dem Chlorpalladdiamin haben und die Chlorverbindung einer Base sind, welche folgende Formel hat:

$$N\left\{\begin{array}{l} C_4H_7N \\ H \\ H \\ Pd \end{array}\right\}Cl$$

Aus der Lösung dieses Salzes fällt Salzsäure Chlorpalladamin.

Palladanilamin. Aus einer Lösung von Palladiumchlorür fällt in Wasser vertheiltes Anilin einen blassgelben, krystallinischen, nach dem Abfiltriren luftbeständigen Niederschlag, der in überschüssigem Anilin unlöslich ist. Dieser Körper ist höchst wahrscheinlich das Chlorür des Palladanilamins:

$$N\left\{\begin{matrix} C_{12}H_7 \\ H \\ H \\ Pd \end{matrix}\right\}Cl$$

Die entsprechende Jod-Verbindung entsteht als ein krystallinisches gelbes Pulver, wenn man fein vertheiltes Palladiumjodür mit in Wasser vertheiltem Anilin vermischt, wobei letzteres rasch gebunden wird.

VII.

Ueber die Bildung der spirigen (salicyligen) Säure in den Blüthen der *Spiraea Ulmaria*.

Von

Prof. Dr. ***L. A. Buchner.***

(A. d. gel. Anzeigen d. Königl. bayr. Akademie d. W.)

Wir wissen seit den schönen Versuchen Piria's über das Salicin, dass aus diesem Körper durch die oxydirende Einwirkung der Chromsäure oder eines Gemenges von chromsaurem Kali und Schwefelsäure *spirige (salicylige) Säure*, also ganz dieselbe ätherisch-ölige Säure gebildet werden kann, die man auch durch Destillation aus den Blüthen der *Spiraea Ulmaria* erhält. Allein es war uns bisher unbekannt, aus welchem Stoffe und auf welche Weise sich die spirige Säure in den *Spiraea*-Blüthen selbst entwickelt, welchen sie den ihnen eigenthümlichen starken Geruch und die medicinische Wirksamkeit verleiht.

Ich habe zur Aufklärung dieses Punktes schon vor drei Jahren einige Versuche angestellt, welche, so unvollkommen sie auch jetzt noch sind, doch einigen Aufschluss hierüber gewähren.

Die Blüthenknospen genannter Pflanzen riechen, je nach ihrer Entwicklung, kaum oder gar nicht, und enthalten demnach entweder nur Spuren oder noch gar keine spirige Säure. Kostet man sie, so wird man unwillkührlich an Weidenrinde erinnert, indem ihr Geschmack ein balsamisch-zusammenziehender und zugleich bitterer ist. Werden sie mit Wasser der Destillation unterworfen, so lässt sich im Destillat gewöhnlich eine sehr geringe Menge spiriger Säure durch Eisenchlorid nachweisen setzt man aber, wenn sich von dieser Säure nichts mehr zeigt, zum Destillationsrückstand etwas doppelt chromsaures Kali und Schwefelsäure und fährt man zu destilliren fort, so bekommt man ein Wasser, welches einen starken Geruch nach spiriger Säure besitzt und beim Zutröpfeln von Eisenchlorid eine sehr intensive violette Färbung annimmt.

Aus diesem Versuche geht also hervor, dass in den Blüthenknospen der *Spiraea Ulmaria* ein Stoff vorhanden sein müsse, aus dem durch den oxydirenden Einfluss der Chromsäure die spirige Säure eben so wie aus dem Salicin gebildet werden kann, und man wird dadurch auf die Vermuthung geführt, dass dieser Stoff kein anderer als Salicin selbst sei, und dass demnach auch aus diesem durch einen während des Blühens stattfindenden Zersetzungs- und Oxydationsprocess die spirige Säure entstehe.

Ich habe, um hierüber zu entscheiden, eine Partie im Frühjahre gesammelter und getrockneter Blüthenknospen von *Spiraea Ulmaria* mit heissem Wasser ausgezogen, und aus dem gelblichen und angenehm riechenden Auszug durch essigsaures Bleioxyd alles dadurch Fällbare ausgefällt. Der dadurch gebildete hellgelbe Niederschlag enthielt hauptsächlich eine vegetabilische Säure, die sich wie *Citronensäure* zu verhalten scheint, ferner eisenbläuenden, durch Leim fällbaren *Gerbstoff*, einen gelben *Farbstoff*, einen *harzartigen Körper*, endlich eine *gummiartige Materie*.

Die vom Bleiniederschlag abfiltrirte Flüssigkeit, aus welcher der Bleiüberschuss durch Schwefelwasserstoff entfernt worden,

war ganz farblos, wurde aber während des Eindampfens bräunlich und hinterliess einen stark süss und zugleich bitter schmekkenden syrupartigen Rückstand, der von Alkohol theilweise und unter Hinterlassung eines stark braun gefärbten und geschmacklosen, indessen nicht näher studirten Extractivstoffes aufgelöst wurde. Die alkoholische Lösung, in welcher, wenn die Blüthenknospen Salicin enthielten, dieses vorhanden sein musste, liess man verdampfen, wodurch wieder eine amorphe, zähe, stark und anhaltend bitter schmeckende Masse erhalten wurde, die sich beim Umkrystallisiren mit concentrirter Schwefelsäure roth färbte, deren Auflösung sich beim Erwärmen mit Salzsäure unter Ausscheidung eines harzigen Körpers (Saliretin?) trübte und welche bei der Destillation mit doppelt chromsaurem Kali und verdünnter Schwefelsäure ausser *Ameisensäure* auch ganz deutlich, im wässrigen Destillat als ölartige Tröpfchen zu Boden sich setzende und durch Eisenchlorid tief violett werdende spirige Säure gab, welche Masse also die charakteristischen Reactionen des Salicins alle zeigte, aus der aber, ohne Zweifel wegen der vorherrschenden Menge amorphen Zuckers, selbst nach jahrelangem Stehen durchaus kein Salicin herauskrystallisiren wollte.

Der in diesem Rückstand enthaltene Bitterstoff liess sich durch Aether nicht daraus ziehen und vom Zucker trennen, theilt also mit dem Salicin die weitere Eigenschaft, in Aether unlöslich zu sein; beim Behandeln der Masse mit einem Gemisch von gleichen Volumen Aether und Alkohol konnte zwar eine theilweise Trennung bewirkt werden, allein der beim Verdampfen dieser Lösung bleibende Rückstand war und blieb wieder amorph, und enthielt ausser dem Bitterstoff ebenfalls wieder eine merkbare Menge unkrystallisirbaren Zuckers.

Da wir bisher ausser dem Salicin und dem darin mit den Elementen des Zuckers gepaart vorhandenen Saligenin keinen anderen Stoff und insbesondere keinen Bitterstoff kennen, welcher bei der Einwirkung der Chromsäure spirige Säure gäbe, indem das diese Eigenschaft ebenfalls besitzende Populin nach Piria's neuester Untersuchung auch nichts anderes als mit den Elementen der Benzoësäure gepaartes Salicin ist, welches sich daraus sogar isoliren lässt, so darf wohl die Meinung ausgesprochen werden, dass in den Blüthenknospen der *Spiraea Ulmaria* Salicin enthalten sei, und dass aus diesem die spirige Säure, nämlich das

riechende Princip der Blüthen bei deren weiterer Entwicklung entwickelt werde, wenn es auch jetzt noch nicht vollkommen gelungen ist, daraus das Salicin im reinen Zustande zu erhalten.

Ich gedenke, die hierüber begonnenen Versuche im nächsten Frühjahre fortzusetzen, namentlich werde ich bemüht sein, zu versuchen, ob sich nicht aus den Blüthenknospen genannter Pflanze ausser der spirigen Säure noch andere bekannte Zersetzungsprodukte des Salicins darstellen lassen, ob es z. B. nicht gelingt, aus dem Auszuge das in Aether lösliche und demnach viel leichter abzuscheidende krystallisirbare *Saligenin* durch Gährung zu erhalten, wodurch der Beweis von der Gegenwart des Salicins vollständiger geliefert wäre; ferner werde ich die Bedingungen zu erforschen bemüht sein, unter welchen im Vegetationsacte die Bildung der spirigen Säure erfolgt, deren künstliche Erzeugung aus dem Salicin mittelst Chromsäure bekanntlich auf einer Zersetzung des Salicins in Zucker und in Saligenin und einer theilweisen Entwasserstoffung des letzteren beruht.

Nach dem Verblühen ist sowohl die spirige Säure als auch der Stoff, aus dem diese entsteht, grösstentheils verschwunden; schon die völlig entwickelten Blüthen schmecken nur noch sehr wenig bitter, und die schon in Samen übergegangenen Blüthen haben nur einen adstringirenden Geschmack, fast ohne alles Bittere. Destillirt man die letzteren mit Wasser, so erhält man ein Destillat, welches kaum nach spiriger Säure riecht und durch Eisenchlorid nur sehr schwach violett gefärbt wird; setzt man die Destillation nach Zusatz von chromsaurem Kali und Schwefelsäure fort, so werden Geruch und die Färbung durch Eisenchlorid nur um ein Weniges stärker.

Auch die Blätter der *Spiraea Ulmaria* enthalten neben viel Gerbstoff eine geringe Menge des Stoffes, aus dem sich durch chromsaures Kali und Schwefelsäure spirige Säure bilden lässt, wie ich mich bei einem Versuche mit dem wässrigen Aufgusse von vor drei Jahren getrockneten Blättern, der bei der Destillation für sich keine spirige Säure gab, überzeugt habe*).

*) Nach einer mir von Hrn. v. Liebig gemachten Mittheilung rührt der bekannte starke Geruch der auf Weiden und Pappeln lebenden Larven von *Chrysomela Populi* von spiriger Säure her, die offenbar während des Lebensprozesses dieser Thiere aus Salicin gebildet wird. Längs des Körpers besitzen diese Larven Wärzchen, aus welchen, wenn die Larven gedrückt werden, Oeltröpfchen austreten, welchen der Geruch nach spiriger Säure angehört. (S. auch Jahresber. v. Liebig u. Kopp f. 1850 S. 583.)

VIII.

Neue Beobachtungen über die eiweissartigen Substanzen.

Von

Panum.

(Ann. de chim. et de phys. III. Ser. XXXVII, 237.)

Panum ging bei seinen Untersuchungen von dem Albumin aus, welches sich niederschlägt, wenn das Blut-Serum mit dem 6—8fachen seines Volums Wasser verdünnt, durch Essigsäure neutralisirt wird. Diese Substanz, welche von Panum, Scheerer, Natalis Guillot et F. Leblanc schon beschrieben ist und von den letztern Beobachtern mit dem Caseïn der Milch für identisch gehalten wird, besitzt nach dem Verf. folgende Eigenschaften: Frisch gefällt löst sie sich leicht in kaltem und heissem Wasser, selbst wenn sie von der zur Fällung angewendeten Säure sorgfältig befreit worden ist. Sie verliert diese Löslichkeit durch längere Einwirkung der Luft und durch Austrocknung. Sie löst sich in Essigsäure, die Lösung giebt, was besonders beachtenswerth, bei Zusatz eines neutralen Salzes einen reichlichen Niederschlag von einer eiweissartigen Substanz. Salmiak, Chlorcalcium, essigsaures Natron, phosphorsaures Natron, schwefelsaure Magnesia, geben in der essigsauren Lösung des Blut-Caseïns reichliche Niederschläge.

Das Caseïn des Serums ist, wie Panum beobachtete, nicht die einzige Substanz, welche diese Eigenschaft besitzt. Die Lösungen aller eiweissartigen Substanzen in Essigsäure werden durch Neutralsalze gefällt. Sie zeigt sich also nicht blos an den löslichen Albuminen, an dem mit Essigsäure oder Phosphorsäure gemengten Eiweiss, sondern an den Lösungen aller albuminartigen Substanzen. Löst man z. B. Fibrin in Kali, und setzt zu dieser Lösung Essigsäure und Phosphorsäure bis der anfänglich entstehende Niederschlag sich in überschüssiger Säure wieder löst, so erhält man eine Lösung, welche durch neutrale Salze in weissen Flocken gefällt wird, so durch Chlornatrium, Chlorcalcium, essigsaures Natron, phosphorsaures Natron, schwefelsaure

Magnesia etc. Der Niederschlag bildet sich besser, wenn die saure Lösung zuerst erhitzt und vor dem Zusatz des Salzes erkaltet wird.

Andrerseits erhält man, setzt man zu einer Lösung von Albumin des Blutes oder Eiweiss eine hinreichende Menge Chlornatrium oder eines andern neutralen Salzes, eine Lösung, welche durch Phosphorsäure, Essigsäure, Weinsäure, Oxalsäure, Milchsäure etc. fällbar ist.

In beiden Fällen, wenn man anfänglich ein Natronsalz, dann Säure, oder erst Säure und dann Natronsalz hinzusetzt, ist die Fällung des albuminartigen Stoffes so vollständig, dass in der filtrirten Flüssigkeit weder durch Kaliumeisencyanür noch durch Salpetersäure, noch durch Sieden etwas gefällt wird.

Der Verfasser zeigt, dass ähnliche Thatsachen schon von Melsens*) beobachtet worden sind und dieser daraus den Schluss gezogen hat, dass die unter dem Namen *Caseïn des Serums* beschriebene Substanz mit dem albuminartigen Stoffe identisch ist, welcher durch Essigsäure aus salzhaltigen Albuminlösungen gefällt wird.

Panum nimmt diese Identität nicht an. Die Substanz, welche Essigsäure aus mit Wasser verdünntem Blutserum fällt, und die er *Caseïn des Serums* nennt, besitzt Eigenschaften, die sich von dem albuminartigen Stoffe, der durch Essigsäure, Phosphorsäure etc. unter dem Einflusse neutraler Salze gefällt wird, unterscheiden. Das in reinem Wasser unlösliche Caseïn des Serums löst sich in Salzlösungen, während die durch Säuren in sehr salzigen Albuminlösungen gefällte Substanz in Salzlösungen unlöslich ist und sich in reinem Wasser leicht löst, selbst wenn sie von anhängender Säure gänzlich befreit ist. Sie verliert ihre Löslichkeit in kaltem und heissem Wasser nur durch den Einfluss der atmosphärischen Luft, durch Austrocknung und durch Erhitzen mit den Salzlösungen.

Einige Beobachtungen, welche Lieberkühn**) kürzlich veröffentlicht hat, scheinen sich den vorstehenden Thatsachen anzuschliessen. Mit Wasser verdünntes Eiweiss oder Blutserum

---

*) Dies. Journ. LIV, 62 und 383.

**) Dies. Journ. LVII, 352.

verwandelt sich, wenn man eine bestimmte Menge gewisser Säuren zusetzt, schon in der Kälte in ein farbloses Gelée, welches in der Hitze wie Gelatine flüssig wird und nach dem Erkalten von Neuem gerinnt. Diese Wirkung haben im Allgemeinen die Säuren, welche Albumin nicht fällen, wie Essigsäure, Phosphorsäure etc. Die wässrige Lösung dieser Gallert bleibt beim Kochen vollkommen durchsichtig und wird durch neutrale Salze gefällt. Diese letztere Eigenschaft führt zu der Annahme, dass der gallertartige Stoff, in welchen sich das Albumin durch die Einwirkung gewisser Säuren verwandelt, mit der albuminartigen Substanz, welche dieselben Säuren aus mit Salzen versetzten Albuminlösungen fällen, identisch ist.

Die Leichtigkeit, mit welcher die Lösungen der albuminartigen Substanzen in Säure durch Salze gefällt werden, hängt nicht allein von der Concentration der Lösungen, sondern auch von der Temperatur ab. Albumin des durch die Hitze coagulirten Serums wurde in sehr verdünnter Kalilauge gelöst, mit Essigsäure gefällt und der Niederschlag in überschüssiger Essigsäure aufgelöst. Hundert Volumen dieser Lösung wurden mit 100 Vol. einer ziemlich concentrirten Lösung schwefelsaurer Magnesia gemengt. Es bildete sich ein reichlicher Niederschlag, die Temperatur war 19°. Dieselben Flüssigkeiten am folgenden Tage, wo die Temperatur nur 13° war, in dem nämlichen Verhältnisse gemengt, gaben keine Fällung. Die Mischung allmählig bis 15 und 16° erhitzt, trübte sich; bei 19° vermehrte sich der Niederschlag und bei 32° entstanden sehr dichte Flocken. Ein Gemenge von 100 Th. der sauren Albuminlösung mit 16 Th. der Magnesialösung, trübte sich erst bei 32°, und die Flocken entstanden erst bei 55°.

Aehnliche Erscheinungen beobachtete Panum in einem Gemenge einer Lösung von Albumin in Phosphorsäure mit 1, 6, 8 oder 10 Th. einer Kochsalzlösung.

Ein Gemenge von 100 Th. dieser Albuminlösung mit 1 Th. Salzlösung, trübte sich beim Kochen nicht. Mit 6 Theilen der letztern trübte es sich bei 50°, mit 8 Th. bei 27°, mit 10 Th. schon bei 19°.

Das Eiereiweiss, das Caseïn des Blutes, das Fibrin bilden mit Essigsäure oder Phosphorsäure Lösungen, die sich im All-

gemeinen auf die angegebene Weise verhalten; sie werden durch verschiedene Salze bei verschiedenen Temperaturen, je nach der Concentration der Flüssigkeiten, gefällt.

Coagulirtes und in einer Säure wieder gelöstes Eiereiweiss verlangt zur Fällung eine grössere Menge Salz oder eine höhere Temperatur, als das Albumin des Serums. Man sieht, dass Vermehrung des Salzes oder Erhöhung der Temperatur zwei Bedingungen sind, welche sich bei der Bildung dieser Niederschläge gewissermassen ersetzen. Es ist schwer, *a priori* anzunehmen, dass die albuminartigen Substanzen, welche in diesen Umständen unter dem Einflusse der Hitze gefällt werden, unter einander oder mit den ursprünglich in Essigsäure und Phosphorsäure gelösten identisch seien. Diese Substanzen haben indessen eine gewisse Zahl von Eigenschaften gemeinschaftlich. Sorgfältig von der salzigen Mutterlauge befreit lösen sie sich in reinem Wasser und diese Lösung scheint um so leichter zu erfolgen, je niedriger die Temperatur der Coagulation war. Die erhaltenen Lösungen werden durch Hitze nicht coagulirt. Wenn sie sich an der Luft nicht verändert haben, so lösen sich die durch Salze in sauren Albuminlösungen gefällten Substanzen im Ueberschuss der Säuren, wenn die Mutterlauge entfernt worden war. Sie werden unter gewissen Umständen von Alkohol gelöst, in der Kälte sowohl wie in der Hitze; in andern Fällen sind sie darin wieder unlöslich. Ihre wässrige Lösung wird durch gewisse Salze gefällt, z. B. durch Kaliumeisencyanür. Der Niederschlag ist im Ueberschuss des Reagens löslich, welches, wie man weiss, die Albuminlösungen nur fällt, wenn man Essigsäure zusetzt, indem der Niederschlag im Ueberschuss des Reagens ausserdem unlöslich ist.

Der Verf. giebt noch andere Eigenschaften an, welche die Substanzen mehr oder weniger genau charakterisiren, die durch Salze in sauren Lösungen der albuminartigen Stoffe oder durch Säuren in mit verschiedenen Salzen beladenen Albuminlösungen gefällt werden; im Vorhergehenden ist nur das Hauptresultat wiedergegeben, zu dem er gelangt ist. Er nimmt an, dass diese Substanzen verschiedene Arten bilden, welche aus einer wirklichen Molekularänderung der ursprünglichen Albuminsubstanzen, aus denen sie entstehen, hervorgehen. Mit dem

Namen *Acidalbumin* bezeichnet er die Substanz, in welche sich, nach seiner Ansicht, das Albumin verwandelt, unter dem doppelten Einflusse einer Säure und eines Salzes.

IX.

Notizen.

1) *Neues Verfahren, den Gehalt des Chlorkalks zu bestimmen.*

Dr. Penot in Mühlhausen (Oberrhein) hat das Gay-Lussac'sche Verfahren der Bestimmung des Chlorkalks dahin abgeändert, dass er statt der Indigolösung ein farbloses jodirtes Papier anwendet, welches sich bei der geringsten Menge freier Säure blau färbt und eine alkalische Lösung der arsenigen Säure.

Das Reagenspapier wird nach folgender Vorschrift bereitet: Man erhitzt bis zur vollständigen Auflösung und Entfärbung

1 Grm. Jod,
7 „ kryst. kohlens. Natron,
3 „ Kartoffelstärkemehl,
$^1/_4$ Liter Wasser.

Hierauf setzt man zur Lösung so viel Wasser, dass das Ganze $^1/_2$ Liter beträgt und tränkt darin weisses Papier, das dann getrocknet wird. Dies ist das *jodirte Papier.*

Zur Bereitung der Probeflüssigkeit löst man in der Wärme 4,44 Grm. arsenige Säure mit 13 Grm. kryst. kohlens. Natron in $^3/_4$ Lit. Wasser und ergänzt dann das Ganze mit Wasser zu 1 Liter. Von dem zu prüfenden Chlorkalk löst man auf die gewöhnliche Art 10 Grm. in 1 Liter Wasser, nimmt ein Alkalimeter der Flüssigkeit und giesst es in ein Glas. Das Alkalimeter wird mit der Probeflüssigkeit gefüllt und von dieser nach und nach so viel in die Chlorkalklösung gegossen, bis ein Tropfen der letztern, auf das jodirte Papier gebracht, es nicht mehr färbt. Die verbrauchten Grade geben direkt den Grad des Chlorkalks an oder die Anzahl von Litern Chlorgas, welche in 1 Kilogrm. des probirten Chlorkalks enthalten sind.

Zur Prüfung der Genauigkeit des erhaltenen Resultats kann man den Versuch umgekehrt anstellen, d. h. die Chlorkalk-lösung in ein Alkalimeter der Probeflüssigkeit giessen, bis ein Tropfen des Gemisches das jodirte Papier blau färbt. Enthält also der probirte Chlorkalk im Kilogrm. 90 Liter Chlorgas, d. h. hat man das erste Mal 90 Grad erhalten, so muss man das zweite Mal 111 Grade finden.

Hat man einen sehr schwachen Chlorkalk zu prüfen, so nimmt man in das Alkalimeter 10 Grade Probeflüssigkeit und 90 Grade Wasser; der gesuchte Gehalt ist dann der zehnte Theil von dem gefundenen.

(Bullet. d. Mulhouse 1852, No. 118.)

---

2) *Ueber die Einwirkung der Kohlensäure und Borsäure auf Lakmustinctur*

bemerkt Malaguti (*Ann. de chim. et de phys. III. Ser. XXXVII, 206*), dass sich diese Säuren wie alle andern Säuren gegen Lakmustinctur verhalten, wenn man sie nur in hinreichender Menge einwirken lässt. Bekanntlich ertheilen sie der Tinctur eine *weinrothe* Färbung, wesshalb man sie, weil die andern Säuren nur wenn sie ausserordentlich verdünnt sind, diese Färbung bewirken, für sehr schwache Säuren hält.

Presst man Kohlensäure unter $1\frac{1}{2}$ bis 2 Atmosphären Druck in verdünnte Lakmustinctur, so färbt sich diese *zwiebelroth;* befreit man die rothe Flüssigkeit von dem Drucke, und entfernt das überschüssige Gas, indem man sie entweder in die Leere stellt oder wenig erhitzt, so färbt sie sich *weinroth.*

Giesst man in eine heiss gesättigte Lösung von Borsäure, nachdem sie 24 Stunden erkaltet ist und sich die überschüssige Säure abgesetzt hat, etwas Lakmustinktur, so färbt sich die Masse *weinroth;* erhitzt man sie jedoch, bis sich der krystallinische Absatz wieder gelöst hat, so wird sie *zwiebelroth.* Lässt man die überschüssige Säure von Neuem herauskrystallisiren, nimmt sie wieder die *weinrothe* Färbung an.

Betrachtet man die Flüssigkeit in Glasröhren in der Richtung der Axe in dicker Schicht, so lassen sich die Unterschiede

der Nüancen zwischen den heiss und kalt gesättigten Lösungen leicht wahrnehmen.

Eine heiss gesättigte Borsäure-Lösung färbt sich *zwiebelroth*, wenn man etwas Lakmustinctur dazu giesst.

Schwefelwasserstoffgas ist zu ähnlichen Versuchen nicht anwendbar, weil es in Lakmustinctur gepresst wie ein reducirender Körper auf den Farbstoff einwirkt und ihn zersetzt.

---

8) *Ueber die Darstellung der fetten Säuren.*

Von Cambacéres.

(*Compt. rend. XXXVI*, 148.)

Um bei der Verseifung der fetten Säuren einen nützlichen und nicht werthlosen Fabrikationsrückstand zu erhalten, versuchte der Verf. die Thonerde zur Verseifung anzuwenden, die ein anwendbares Thonerdesalz liefern sollte.

Thonerde verseift die Fette nicht, überdies findet sie sich nicht frei von fremden Substanzen; wenn man aber Kali oder Natron als vermittelnde Körper anwendet, so können alle Schwierigkeiten leicht gehoben werden.

Die Alkali-Seifen lösen die Thone, besonders wenn sie mit überschüssigem Alkali bereitet sind. In dem Maasse, als Thon gelöst wird, verbindet er sich mit dem Fett und macht das an diesen Körper gebundene Alkali frei. Ein Ueberschuss von Alkali, oder eine Salzlösung, oder eine grosse Menge Wasser scheidet hierauf die Thonseife ab, welche gallertartig ist; sie wird durch Säuren sehr leicht zersetzt. Die Kieselsäure des Thons trennt sich von der Thonerde, wenn man die Lösung des Thonerdesalzes concentrirt.

Diese Eigenschaft der Thonerde, die Alkaliseifen zu zersetzen, beruht sowohl auf der Affinität der Thonerde zu den Fetten, als auch auf der Unlöslichkeit der sich bildenden Thonseifen.

Um die Operation zu beschleunigen und eine nicht zu grosse Menge Alkali zu verbrauchen, kann man schon beim Beginn der Verseifung den Thon mit dem Fett und dem Alkali zusammenbringen.

Es ist klar, dass, um ein brauchbares Produkt zu erhalten, möglichst wenig Alkali in der Thonseife zurückbleiben darf. Man muss daher die Thonseifen bis zu einem gewissen Punkte auswaschen. Eine kleine Menge Alaun, welche mit dem Thonerdesalz verbunden bleibt, ist ohne Nachtheil bei der praktischen Anwendung dieses Salzes.

Bedenkt man, wie schwierig es ist, die stärksten Säuren, z. B. Schwefelsäure, direkt mit der Thonerde zu verbinden, und wie viel diese so einfach scheinende Operation an Arbeit, kostspieligen Apparaten und an Brennmaterial erfordert, so wird man veranlasst zu glauben, dass bei gleichzeitiger Gewinnung von Stearinsäure und schwefelsaurer Thonerde die Vortheile dieser zwei Operationen sehr bedeutend sind für die Oekonomie in der Darstellung der genannten beiden Produkte.

Besonders würde sich diese Methode für die Gegenden eignen, wo man den Thon frei von Eisenoxyd findet, welcher unmittelbar reine schwefelsaure und selbst essigsaure Thonerde darzustellen erlaubte; denn die gallertartige Thonseife würde sich in der Kälte durch Essigsäure leicht zersetzen lassen. Man könnte somit auf diese Weise essigsaure Thonerde viel billiger gewinnen, als durch Zersetzung der schwefelsauren mit essigsaurem Blei.

Es bleibt nur die Frage über den Verlust zu entscheiden übrig, welcher aus der Anwendung des als vermittelnder Körper dienenden löslichen Alkali, statt Kalk in der Fabrikation der Fettsäuren hervorgeht. Bedenkt man jedoch, dass die Verseifung mit Kalk einen entsprechenden Verlust an Schwefelsäure veranlasst, in der Höhe von 10 — 11 Kilogrm. Säure zu 66 Fr. auf 100 Kilogrm. Talg; dass die Zersetzung der Thonerdeseife mit der grössten Leichtigkeit geschieht, was bei der Kalkseife nicht der Fall ist, wesshalb man sie auch pulvern muss; dass der schwefelsaure Kalk immer einige Theile der Kalkseife einhüllt, was eine neue Behandlung der Rückstände nöthig macht, um einen merklichen Verlust an Fettsäure zu vermeiden, so scheint die obige Darstellung bedeutende Vortheile darzubieten, indem der Theorie nach auf 100 Fettsäure 42 schwefelsaure Thonerde erhalten würden. Selbst wenn die Menge des schwefelsauren Salzes nur 33, d. h. $^1/_3$ der Menge der Fettsäuren, betrüge, so würde immer der Gewinn so gross sein, dass die gleichzeitige

Fabrikation von Thonerdesalz und Fettsäuren die Beachtung der Industrie verdient. Es sind, um die Zweifel über diesen Gegenstand zu heben, nothwendig Versuche im Grossen anzustellen.

---

4) *Ueber die wasserfreien Säuren.*

Von Chiozza.

(*Compt. rend. XXXVI*, 630.)

Durch die Einwirkung des Phosphoroxychlorürs auf die Salze der einbasischen Säuren, war es dem Verf. bereits gelungen, die wasserfreie Valerian-, Capryl- und Pelargonsäure darzustellen. (Dies. Journ. LVIII, 23 und 219.) Nach demselben Verfahren hat er ferner die wasserfreien Säuren folgender Säuren erhalten.

Wasserfreie Capronsäure. Dieselbe bildet ein durchsichtiges, in seinen physikalischen Eigenschaften der wasserfreien Caprylsäure sehr ähnliches Oel. Frisch bereitet ist ihr Geruch nicht unangenehm und wird in der Wärme aromatisch; in feuchter Luft zieht sie begierig Feuchtigkeit an und entwickelt dann den stinkenden Geruch der gewöhnlichen Capronsäure.

Ihre Zusammensetzung ist:

$$C_{12}H_{22}O_3 = \begin{Bmatrix} C_6H_{11}O \\ C_6H_{11}O \end{Bmatrix} O.$$

Wasserfreie Angelicasäure. Sie bildet ein neutrales, unkrystallisirbares, durch Destillation etwas sauer werdendes Oel, dessen Geruch mit dem der wasserhaltigen Säure keine Aehnlichkeit besitzt.

Sie wandelt sich bei blosser Berührung mit Wasser sehr schwer in wasserhaltige Säure um, alkalische Lösungen führen sie aber in wenigen Minuten in diese über.

Die durch die Analyse gefundenen Zahlen stimmen genau mit der Formel

$$C_{10}H_{14}O_3 = \begin{Bmatrix} C_5H_7O \\ C_5H_7O \end{Bmatrix} O.$$

Die *angelicasaure Benzoësäure* wurde in reinem Zustande dargestellt:

$$C_{12}H_{12}O_3 = \begin{Bmatrix} C_5H_7O \\ C_7H_5O \end{Bmatrix} O;$$

in ihren Eigenschaften stimmt sie mit den schon früher beschriebenen Körpern überein.

Wenn man einige Grammen wasserfreier Angelicasäure, die gegen Reagenspapier vollkommen neutral ist, mit geringen Mengen

von kaustischem Kali erhitzt, so bildet sich sofort angelicasaures Kali und freie wasserhaltige Angelicasäure, welche Lakmuspapier stark röthet. Diese Reaction lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$\left.\begin{matrix}C_5H_7O\\C_5H_7O\end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\} O = \left(\begin{matrix}C_5H_7O\\K\end{matrix}\right) O + \left(\begin{matrix}C_5H_7O\\H\end{matrix}\right) O.$$

Die übrigen wasserfreien Säuren geben, wie der Verf. bemerkt, unter diesen Umständen gewiss dieselben Resultate.

Wasserfreie Nitrozimmtsäure. Dieselbe zeichnet sich durch die Leichtigkeit aus, mit welcher wässriges Ammoniak sie genau in Nitrocinnamid und in nitrozimmtsaures Ammoniak zerlegt. Vermöge dieser Umwandlung gelang es dem Verfasser, reines Cinnamid darzustellen, dessen Bereitung mittelst Nitrozimmtsäureäther viel Zeit erfordert.

Die wasserfreie Säure bildet eine harzähnliche Substanz, die in Aether sehr wenig löslich ist und sich sehr rasch mit Wasser verbindet.

Hieran schliesst der Verf. noch einige Bemerkungen über die Umwandlung der Säuren in Aldehyde mittelst der entsprechenden Chlorüre. Schon früher hat derselbe gezeigt (dies. Journ. LVII, 178), dass Chlor-Cumyl von Cuminol-Kali lebhaft angegriffen wird, und dass das Produkt der Reaction ist Chlorkalium und Cumyl:

$$\begin{matrix}C_{10}H_{11}O,\\C_{10}H_{11}O.\end{matrix}$$

Wenn man die Verbindung des Cumyls mit Metallen oder irgend einem Radical durch die Wasserstoffverbindung eines Metalls ersetzt, so ist klar, dass man das Hydrür dieses Radikals, d. h. sein Aldehyd erhalten muss. Der Versuch von Wurtz mit Kupferwasserstoff und Chlorbenzoyl bestätigt dies. Bringt man diese beiden Substanzen zusammen, so erfolgt die Reaction unter Wärmeentwicklung und das Produkt enthält Bittermandelöl.

Die folgende Gleichung verdeutlicht diese doppelte Zersetzung:

$$CuH + Cl(C_7H_5O) = CuCl + (C_7H_5O)H.$$

X.

Ueber das Verhalten einiger Wasserpflanzen zu Gasen.

Von

Dr. ***W. Knop.***

(Auszug aus einer Dissertation zum Behufe der Habilitation in der philos. Fakultät der Universität zu Leipzig.)

Versuche mit Myriophyllum spicatum.

Ich gebe hier die Beschreibung der Versuche, die ich im vorigen Sommer anstellte, um die Veränderungen zu ermitteln, welche die in den Pflanzenorganen eingeschlossene Luft durch den Wechsel des Wetters, der Intensität des Lichtes und der gewöhnlichen Zustände der Atmosphäre überhaupt erleidet. Diese Versuche haben später auch einige andere unter künstlich gestellten Bedingungen ausgeführte und einige über Respiration der Pflanzen nach sich gezogen. Den grösseren Theil der Zeit habe ich dem Studium einer einzigen Wasserpflanze gewidmet.

Diese Pflanze ist *Myriophyllum spicatum L.*, *Cl. XXI. Ord. V. Linn. Fam. Halorageae* Rob. Brw., die zu den Versuchen aus einem unmittelbar bei Leipzig gelegenen Teiche und als zweitem Standorte vor einer Schleusse an der Pleisse gesammelt wurde.

Diese Pflanze hat nämlich die Fähigkeit, aus dem Durchschnitte ihrer Luftgänge Gas zu entwickeln, in so hohem Grade, dass man sich dieses, wie ich weiter unten zeigen will, leicht verschaffen kann. Ausserdem bietet sie aber auch noch so beachtenswerthe Eigenthümlichkeiten im Bau und in der Vertheilung

ihrer Stoffe dar, dass ich nach dem ersten Bemerken derselben nicht zweifeln konnte, dass sich an dieser Pflanze manche Erscheinungen des Pflanzenlebens in reinerer Gestalt zeigen würden, als an anderen Pflanzen.

Auf dem Querschnitte des Stammes sieht man am Rande einige Reihen kleiner mit geröthetem Farbstoffe erfüllter Zellen, darauf folgen 4 — 5 Reihen grössere regelmässige Zellen, die durch die Scheidewände mit der Markschicht in Verbindung stehen. Zwischen je 2 Scheidewänden liegt also ein Luftgang. Die Luftgänge sind an den Kanten des Stammes durch dichteres Gewebe und die in Form eines Kreuzes eindringenden Blattrippen verstopft, so dass beim Strömen von Gasen sich hier einiger Widerstand findet. Sie sind in frisch vegetirenden und jungen Knoten mehr verstopft, als in älteren und absterbenden.

Schon mit blossem Auge sieht man, dass die Luftgänge nicht mit Wasser gefüllt sind, man sieht mit der Lupe deutlich Wassertröpfchen in den Luftgängen liegen, die sich an den Wandungen der Luftgänge concav, wo sie nicht an die gegenüberliegenden Wände anstossen, convex zeigen. Die Wandungen der Luftgänge benetzen sich daher mit Wasser, ebenso wie Blätter und Stamm, von aussen.

I. Abtheilung der Versuche.

Zu Anfang dieses Sommers richtete ich die Aufmerksamkeit auf die Färbung der Pflanze. Man sieht an gesunden Exemplaren die Blätter hellgrün, die jungen Stämme grün, die unteren Stämme, überhaupt alle ältere Axengebilde schön rosenroth — blass carminroth. Dieses Roth geht in bräunlich Roth bis schmutzig Olivengrün oder Braun über. Der rothe Farbstoff findet sich häufig an den Spitzen junger Blätter, so wie an den Mittelrippen der Blätter. Mit dem Alter werden die Blätter olivengrün, schmutzig grün.

Unter dem Mikroskope sieht man die kleinen Zellen der Rindenschicht meist roth gefärbt, in der Schicht der grösseren Zellen, in den einfachen Schichten der Scheidewände und endlich in dem Markstrange liegen einzelne mit rother Flüssigkeit gefüllte Zellen. Von den nicht rothen Zellen haben viele einen reichlichen grünen Inhalt. Ob alles Grün der grünen Zellen von Blatt und Stamm ein besonderer grüner Farb-

stoff ohne Chlorophyll, oder ein solcher neben Chlorophyll (Chlorophyll nach Berzelius) ist, kann ich noch nicht sagen; jedenfalls aber ist, mag Chlorophyll vorhanden sein oder nicht, die ganze Pflanze mit einem empfindlichen Farbstoffe durchdrungen und dadurch für den Chemiker gleichsam vorbereitet. Ich will diese Behauptung zunächst durch folgende nähere Bestimmungen rechtfertigen.

Farbstoff von Myriophyllum spicatum. Ich bezeichne hier als Farbstoff einen besonderen, noch unbekannten grünen Stoff, nicht das Chlorophyll. Legt man die Pflanze in kohlensaures Ammoniak, so nehmen alle Theile dadurch eine grüne oder bläulichgrüne Farbe an, und nach einiger Zeit unterscheiden sich die einzelnen Theile nur noch durch die Intensität dieser Färbung. Schneidet man einzelne Blätter ab, einzelne rein roth oder bräunlichroth gefärbte Internodien ohne Blätter, die jungen an und für sich schon grünen Aeste oder Zweigspitzen; alle nehmen durch Ammoniak, kohlensaures Ammoniak, kohlensaures Kali, Natron, Aetznatron, Aetzkali die grüne Färbung an, die viele rothe Blumenfarbstoffe dadurch annehmen.

Legt man, im Gegensatze zu vorigem Versuche, dieselben Theile, oder die ganze Pflanze mit allen Theilen in Säuren, so sieht man, mit theilweiser Verdünnung der Farbe durch Auflösung des Farbstoffes, denselben Farbstoff sich röthen. Dabei widerstehen die Blätter am längsten, doch wird ihr Grün durch Einmischen von Roth bräunlich-grün, olivengrün. Essigsäure bewirkt diese Färbung langsam, schnell eine Mineralsäure; Kohlensäure lässt den Farbstoff unverändert.

Kocht man die Pflanze aus, so löst sich ein Theil des Farbstoffes in Wasser, die wässrige, kaum gefärbte, olivengrünliche Lösung bleibt nach lange fortgesetztem Durchleiten von Kohlensäure grünlich; Zusatz von Essigsäure, Weinsäure, Salzsäure röthet die Lösung. Diese geröthete Lösung wird durch Ueberschuss von Alkali wieder grünlich, diese durch Säureüberschuss wieder roth u. s. f. Der ausgekochte Farbstoff ist daher ein constanter Farbstoff, in Folge dessen die Pflanze wie ein Reagenspapier dient.

Diese Bemerkung hat aber in Bezug auf ihre natürlichen Verhältnisse grosses Interesse, denn sie lehrt uns, dass in allen durch diesen Farbstoff grünen Zellen keine freie Säure ausser

Kohlensäure existiren kann, dass dagegen die rothen Zellen saure Flüssigkeiten einschliessen.

Damit ist zugleich ein thatsächlicher Beweis geliefert, dass überall, wo eine rothe Zelle neben einer grünen liegt, eine Zelle mit saurem Inhalte neben einer Zelle mit alkalischem oder neutralem Inhalte liegt.

Um nun zu sehen, ob der Inhalt in den grünen Zellen neutral oder alkalisch sei, schnitt ich ein schön rosenroth gefärbtes Stammstück zwischen zwei Stammwirteln aus; das blattlose Stück wurde nun mit destillirtem Wasser erhitzt. So wie die Hitze so weit steigt, dass die Zellen zerstört werden, färbt sich der rothe Stamm grün. Der Inhalt der grünen Zellen muss daher den der rothen übersättigt haben.

Dieser Versuch über den Farbstoff beweist demnach, dass der Zelleninhalt der grünen Zellen basischer Natur sein muss, und dass dieser basische Inhalt in der Pflanze überwiegt.

Zur Ermittelung der Basen legte ich zerschnittene Stücke der Pflanze in Kalilauge, über der ein mit verdünnter Salzsäure befeuchteter Glasstab nicht rauchte. Unmittelbar, so wie die Blätter und Stammstücke das Zeichen der Einwirkung der Kalilauge durch die Veränderung der grünen Färbung ausdrückten, stiegen auch weisse Nebel auf. Hiernach macht jedenfalls ein Salz einer der Basen NH_3, $NH_3\ (C_2H_2)n$ etc. einen der Körper aus, die den gerötheten Farbstoff wieder grün färben, und es giebt nun die Färbung der Pflanze selbst davon Rechenschaft, dass in den grünen Zellen diese Basen nur in neutraler oder basischer Verbindung mit Kohlensäure oder anderen Säuren vorhanden sind.

So lange die Zellen unverletzt neben einander liegen, tritt die Reaction des grünen Farbstoffes oder Zelleninhaltes auf den rothen nicht ein. Durch Zerdrücken der Pflanze auf blauem oder rothem Lakmuspapiere entstand nur eine undeutliche Reaction. Nach längerer Belastung der mit einem rothen oder blauen Lakmuspapiere zwischen zwei Glasplatten liegenden Pflanze mit einem schweren Gewichte zeigte sich eine schwache Bläuung [illegible] dem rothen, aber auch eine schwache Röthung auf dem [illegible]uen. Durch die Siedehitze muss daher der basische Körper [illegible]t frei werden.

II. Abtheilung der Versuche.

Das Verhalten der Pflanze an ihrem Standorte, unter natürlichen Bedingungen. Bei Weitem die meisten Untersuchungen über das Verhalten der Gase in Myriophyllum stellte ich auf dem oben schon bezeichneten Teiche an, der durchgehends einen locker schlammigen Boden hat und sehr gleichmässig tief ist. Die Bestimmungen des Morgens früh sind meist mit Pflanzen an der Pleisse angestellt. Durchschnittlich hatten die Pflanzen 1 Meter Länge, die Stämme 3 Millimeter Durchmesser an den stärksten Stellen. Ich muss hier angeben, wie das Gas gewonnen wurde, da dieses bei anderen Methoden sehr mühsam ist. Die Pflanzen wurden mittelst eines Hakens, den man unter die Wurzel schob, mit der Wurzel bis an den Wasserspiegel gezogen und etwa 1 — 2 Decimeter über der Wurzel mit einem scharfen Messer durchschnitten. Die durchschnittenen Enden, 4—6 auf einmal, steckte man in die mit dem Teichwasser gefüllten graduirten Röhrchen, wickelte dann, wobei die Pflanze stets unter Wasser gehalten wurde, von der Spitze des Stammes alle Zweige und Stämme spiralförmig zu einem Ballen und drückte diesen, so kräftig als möglich, bei wiederholtem Umlegen der Windungen vollständig aus. Die ganze Operation ist in wenig Minuten vollendet, und aus etwa 12—16 Stämmen erhielt man leicht 10 Cubikcentimeter Gas, das dann aus den Luftgängen austritt. In einigen wenigen Fällen hat man die Pflanzen, nachdem sie eben so durchschnitten waren, langgestreckt im Wasser des Teiches liegen lassen und das Gas gesammelt, das nun ohne Druck oder sonstige Hülfsmittel von selbst aus den Luftgängen austritt. Meist tritt das Gas nur an 1 oder 2 Luftgängen aus. Zum Sammeln solchen Gases sind bei sehr hellem Wetter mehrere Stunden erforderlich. Wo unten solches Gas vorkommt, ist es als „*freiwillig entwickeltes Gas*" bezeichnet.

Nach der hier beschriebenen Methode ist daher zu der Zeit, wo man das Gas der Pflanze entzog, jedenfalls ein Gas gewonnen, das genau den obwaltenden natürlichen Bedingungen entspricht, und dessen Beurtheilung daher nicht durch die Einflüsse von künstlich herbeigeführten Nebenumständen getrübt wurde. Ich führe hier nun zuerst alle Resultate der Untersuchung mit An-

gabe der Tageszeit auf. Die Bestimmungen beziehen sich nur auf Sauerstoff. Kohlensäure war nie zu $^1/_2$ p. C. zugegen. Ob geringe Mengen anderer Gase dem Stickstoffe, der als Rückstand nach der Absorption des Sauerstoffes übrig blieb, beigemengt waren, habe ich bis jetzt nicht untersucht.

Die Temperatur des Wassers schwankte vom Tage zur Nacht nur um wenige Grade. Die niedrigste Temperatur im Monat August erreichte kaum 17° C. und war meistens zwischen 20 und 25° C. Der Einfluss der Temperatur zeigte sich überhaupt erst bei künstlicher Abkühlung des Wassers von etwa 15° C. abwärts und bei Erwärmung des Wassers von 20° C. aufwärts. Veränderungen der Temperatur zwischen 15 und 20° schienen keinen merklichen Einfluss auszuüben.

In den folgenden Tabellen bedeutet:

O: Sauerstoff; N: Stickstoff.

Sonnig: solche Tage, wo Sonnenschein mit Unterbrechung durch zerrissene oder einzelne Wolken herrschte.

Bew.: solche Tage, an denen kaum einige Male die Sonne auf Augenblicke die Wolken durchdrang.

V. S.: den ganzen Tag bis zu der betreffenden Zeit voller Sonnenschein.

W. W.: wenn das Wetter den ganzen Tag meist durch weisse Wolken am Himmel beleuchtet war, d. h. wenn die Wolken besonders hell, nicht grau, waren.

Tg. zuv.: Tags zuvor; Meh. T. zuv.: Mehrere Tage zuvor.

M.: Morgens; Mitt.: Mittags; Nachm: Nachmittags; A.: Abends; N.: Nachts.

Untg. Pf.: Untergetauchte Pflanze, wenn nur solche Pflanzen gewählt waren, die mit keiner Spitze den Wasserspiegel erreichten.

Bl. Pf.: Blühende Pflanze, oder fruchttragende, wenn nur solche Pflanzen gewählt waren, deren Blüthenähren über den Wasserspiegel hervorragten.

Die durch eine Klammer verbundenen Zeilen bedeuten, dass die Tageszeiten für ein und dasselbe Datum gelten.

Versuche in der 1. Woche Aug.	Tageszeit.	Himmel.	O : N
Untg. Pf.	8 Uhr M.	V. S.	20 : 80
Bl. Pf.	9 Uhr M.	V. S.	20 : 80
Bl. Pf.	12 Uhr Mitt.	Sonnig	30 : 70
Untg. Pf.	2 Uhr Mitt.	Sonnig	30 : 70
Bl. Pf.	2 Uhr Mitt.	W. Wolk.	30 : 70
Untg. Pf.	4 Uhr Nchm.	W. Wolk.	32 : 70
Bl. Pf.	5 Uhr M.	Tg. zuv. W. Wolk.	18 : 82
Untg. Pf.	6 Uhr M.	Tg. zuv. W. Wolk.	20 : 80
Untg. Pf.	2 Uhr Mitt.	W. Wolk.	33 : 67
2. Woche Aug.			
Untg. Pf.	3 Uhr Nchm.	Sonnig	30 : 70
Bl. Pf.	3 Uhr Nchm.	Sonnig	31 : 69
Untg. Pf.	4 Uhr M.	Tg. zuv. Bew.	11 : 89
Bl. Pf.	4 Uhr M.	Tg. zuv. Bew.	11 : 89
Untg. Pf.	1 Uhr Mitt.	Bew.	20 : 80
Bl. Pf.	3 Uhr Nchm.	Bew.	21 : 79
Untg. Pf.	3 Uhr Nchm.	W. Wolk.	21 : 79
Bl. Pf.	5 Uhr Nchm.	W. Wolk.	22 : 78
Untg. Pf.	4 Uhr Nchm.	Sonnig	35 : 65
Bl. Pf.	4 Uhr Nchm.	Sonnig	33 . 67
Untg. Pf.	5 Uhr Nchm.	Sonnig	33 : 67
Bl. Pf.	5 Uhr Nchm.	Sonnig	34 : 66
Untg. Pf. 12. Aug.	5 Uhr A.	V. S.	30 : 70
Untg. Pf. 12. Aug.	6 Uhr A.	V. S.	31 : 69
Untg. Pf. 12. Aug.	8 Uhr A.	V. S.	26 : 74
Untg. Pf. 13. Aug.	8 Uhr M.	V. S.	21 . 79
Bl. Pf. 13. Aug.	9 Uhr M.	und auch	22 : 78
Untg. Pf. 13. Aug.	9 Uhr M.	Tags zuvor seit	20 : 80
Untg. Pf. 13. Aug.	9½ Uhr M.	Mittag fast	21 : 79
Untg. Pf. 13. Aug.	10 Uhr M.	voller Sonnenschein	20 : 80
Untg. Pf. 14. Aug.	8 Uhr M.	Bew.	20 : 80
Untg. Pf. 14. Aug.	8 Uhr M.	Bew.	21 : 79
3. Woche Aug.			
Untg. Pf. 16. Aug.	5 Uhr A.	Bew. Regnig	30 : 60
Untg. Pf. 17. Aug.	11 Uhr M.	V. S. Blauer Himmel	30 : 60
Untg. Pf. 18. Aug.	6 Uhr A.	V. S. Blauer Himmel	28 : 76
Bl. Pf. 18. Aug.	6 Uhr A.	V. S. Blauer Himmel	26 : 75

Versuche in der 3. Woche Aug.	Tageszeit.	Himmel.	O : N
Untg. Pf. 19. Aug.	3 Uhr M.	Seit 3 Tagen v. S.	11 : 89
Untg. Pf. 19. Aug.	3 Uhr M.	Nacht ohne Regen	10 : 90
Untg. Pf. 20. Aug.	8 Uhr M.	V. S.	20 : 80
4. Woche Aug.			
Untg. Pf. 22. Aug.	7 Uhr M.	Bew.	18 : 82
Untg. Pf. 22. Aug.	12 Uhr Mitt.	Sonnenblicke	28 : 72
Untg. Pf. 22. Aug.	5½ Uhr Nchm.	Gewitter	24 : 76
Untg. Pf. 23. Aug.	12 Uhr Mitt.	Bew.	24 : 76
Untg. Pf. 25. Aug.	9 Uhr M.	Sonnig	23 : 77
Untg. Pf. 26. Aug.	5½ Uhr M.	V. S.	11 : 89
Untg. Pf. 29. Aug.	7 Uhr M.	V. S.	21 : 79
1. Woche Septbr.			
Untg. Pf. 1. Sept.	7 Uhr M.	Regen	20 : 80
Untg. Pf. 1. Sept.	2 Uhr Mitt.	Bew.	24 : 76
Untg. Pf. 7. Sept.	12 Uhr Mitt.	V. S.	30 : 70
Bl. Pf. 7. Sept.	12 Uhr Mitt.	Blauer Himmel	31 : 70

Freiwillig entwickeltes Gas. Die über der Wurzel durchgeschnittenen Pflanzen liegen horizontal im Wasser. Man sammelt 3 — 4 Cub.-Centim. Gas von vielen Pflanzen zugleich.

		Mittags.	Himmel.	O : N
Untg. Pf.	Aug.	12—2 Uhr.	Sonnenschein.	33 : 67
Bl. Pf.	Aug.	2—3 Uhr.	Sonnenschein.	32 : 68
Untg. Pf.	Aug.	2—4 Uhr.	Sonnenschein.	33 : 67

Schluss aus der II. Abtheilung der Versuche. In dem natürlichen Verlaufe der Vegetation findet man, dass der Sauerstoffgehalt des Gases, das sich aus den Luftgängen durch Drücken der Pflanzen austreiben lässt, — und dieses ist das Gas, das sich bis zu der betreffenden Tageszeit darin bei natürlicher Vegetation ansammelt, — bei einem und demselben Zustande des Himmels von Morgens früh bis Mittags hin steigt, hier ein Maximum erreicht und dann wieder gegen den Abend sinkt. Bei trübem Himmel steigt dieser Gehalt an Sauerstoff ebenfalls; ...rden die Zahlen, graphisch als eine Curve dargestellt, ... Curve der ersteren Zahlen umschrieben werden; das ...bei trübem Himmel liegt etwas tiefer.

Hieraus ergiebt sich eine Uebereinstimmung mit der Angabe von Cloez und Gratiolet, dass bei hellem Wetter der Sauerstoffgehalt höher ausfalle, als bei trübem; doch zeigen obige Zahlen, dass dies nur für den beschränkten Fall gilt, wenn man die Sauerstoffgehalte zu derselben Tageszeit vergleicht. Bei der geringen Anzahl von Bestimmungen des Sauerstoffgehaltes dieses Gases, und der Vernachlässigung in Berücksichtigung der Tageszeit ist den französischen Beobachtern das oben ausgesprochene Gesetz völlig entgangen. Ich werde nun weiter darthun, dass noch andere Factoren auf den Sauerstoffgehalt des Gases Einfluss haben.

III. Abtheilung der Versuche.

Die obigen Versuche liegen alle in der Tageszeit von Morgens mit Sonnenaufgang bis Abends 8, höchstens 9 Uhr. Der Teich, auf dem die Pflanze am leichtesten zu gewinnen war, war früh Morgens und Abends spät nicht zugänglich, und ich habe hier nur ein Mal M. $5\frac{1}{2}$ Uhr Gas gesammelt. Die Pflanzen in der Pleisse waren mir weiter entfernt und nur mit Mühe in hinreichender Menge zu gewinnen. Daher war ich für die Nachtzeit auf künstliche Versuche angewiesen. Die unversehrten Pflanzen mit der Wurzel, auf dem Teiche vom Schlamm befreit, wurden Abends spät in grossen Gläsern in dem Wasser, worin sie wuchsen, nach Hause genommen und blieben darin die Nacht liegen. Dann wurden die Stämme, eben so wie oben, in einer Entfernung von etwa 1 Decimeter von der Wurzel durchschnitten und, wie beschrieben, ausgedrückt. Auf diesem Wege sind folgende Zahlen für Nachts in den Pflanzen vorhandenes Gas gewonnen. Ich bemerke indessen, dass, nach den weiter unten folgenden Versuchen mit Nymphaea zu schliessen, diese Behandlung sehr wahrscheinlich keine Aenderung in der Natur der Pflanze zur Folge hatte. Diese Versuche sind in den letzten Wochen des Monats August 1852 angestellt worden.

Nachtgase.	Zeit.	O : N
Untg. Pf.	10 Uhr A.	18 : 82
Bl. Pf.	9 Uhr A.	26 : 84
Unt. Pf.	11 Uhr N.	22 : 88
Bl. Pf.	12 Uhr N.	14 : 86
Unt. Pf.	12 Uhr N.	13 : 87

Nachtgase.	Zeit.	O : N
Bl. Pf.	1 Uhr N.	15 : 85
Untg. Pf.	2 Uhr N.	14 : 86
Bl. Pf.	11 Uhr N.	23 : 77
Untg. Pf.	12 Uhr N.	14 : 86
Bl. Pf.	4 Uhr M.	9 : 91
Untg. Pf.	3 Uhr M.	10 : 90
Untg. Pf.	3 Uhr M.	9 : 91
Untg. Pf.	4 Uhr M.	11 : 89
Untg. Pf.	4 Uhr M.	9 : 91

Schluss aus der III. Abtheilung. Des Nachts sinkt der Sauerstoffgehalt des Gases, es scheint sein Minimum von der Dauer der Dunkelheit abzuhängen und daher gegen Sonnenaufgang einzutreten.

IV. Abtheilung der Versuche.

Durch die Versuche dieser Abtheilung sollte bestimmt werden, wie weit überhaupt der Sauerstoff innerhalb der Pflanzen absorbirt wird. Man liess die Pflanzen in einem grossen Glashafen in Teichwasser 2 Tage und 2 Nächte in einem dunkeln Schranke stehen, drückte sie aus und analysirte das erhaltene Gas. Das Gas enthielt Kohlensäure und hatte nach deren Entfernung die Zusammensetzung:

Sauerstoff	3
Stickstoff	97
	100

Schluss aus der IV. Abtheilung der Versuche. Man sieht hieraus, dass in der Pflanze ein bedeutender Oxydationsprocess, in Folge dessen Sauerstoff gebunden und Kohlensäure gebildet wird, fortdauert; fast der ganze Sauerstoff ist absorbirt.

V. Abtheilung der Versuche.

Die hierher geordneten Versuche hatten den Zweck, zu bestimmen, in wie weit der Sauerstoffgehalt von dem Grade, in welchem das Wasser mit Kohlensäure gesättigt ist, abhängt. In allen vorigen Versuchen lebten die Pflanzen in demselben Fluss- oder Teichwasser, welches sie an ihrem Standorte umgab. Bei den folgenden Versuchen setzte man sie in dasselbe Wasser, oder später, da sich kein Unterschied bei Brunnenwasser zeigte,

in Brunnenwasser, das man durch Einleiten von gewaschener, aus carrarischem Marmor entwickelter Kohlensäure sättigte. Oftmals geschah dieses so, dass man die Nacht hindurch, von 10 oder 11 Uhr Abends an, den Kohlensäurestrom einleitete und so die Pflanzen bereits die Nacht hindurch in mit Kohlensäure sich sättigendem Wasser liegen liess. Nachts treten aus durchschnittenen Stämmen nur unwesentlich Gasblasen aus. Morgens früh 4 Uhr schneidet man eine oder mehrere Pflanzen über der Wurzel durch, bindet, wo mehrere Pflanzen angewandt werden, die Stämme zusammen und steckt die Enden in mit demselben Wasser gefüllte graduirte Röhrchen. Die Pflanzen liegen vorsichtig ohne Bruch spiralförmig aufgerollt in hohen Bechergläsern von weissem Glase und stehen frei an der Luft vor Fenstern, wo sie bis 12 Uhr Mittags von der Sonne direct getroffen werden. Man sieht überall, wo die Pflanzen durch einen Insectenstich oder sonstige Umstände verletzt sind, aus der Wunde lebhaft Gas austreten. Wo die Pflanzen kräftig, frischgrün sind, erhält man oft in 1—2 Stunden aus einem einzigen Stamme 10 Cub.-Centim. Gas. Selbst in dem mit Kohlensäure gesättigten Wasser enthält das Gas nie 1 p. C. Kohlensäure. Die Gase werden vor der Bestimmung des Sauerstoffes mit Kalilauge geschüttelt.

Versuche vom 15. August Morgens mit einer Pflanze mit Blüthenähre. Das Gas steigt aus einer Wunde in dem Knospenwinkel auf. Die Pflanze steht in natürlicher Lage aufrecht, d. h. die Spitze nach oben; übrigens ist sie spiralförmig gelegt.

	Gesammelt von	Temperatur d. Wassers.	O:N
A. Gas aus einer seitlichen Wunde unter einer jungen Knospenähre	8— 9 Uhr	18° C.	34:66
Unmittelbar folgendes Gas	9—10 Uhr	19°	45:55
Unmittelbar folgendes Gas	10—11 Uhr	21°	56:44
Unmittelbare Folge	11— 4 Uhr	23°	76:24

B. *Abgeschnittener Zweig*, 4 Decimeter lang. Das Gas, welches aus dem Durchschnitte des Stammes austritt, wird gesammelt. Der Versuch beginnt am 15. August Morgens.

	Gesammelt von	Temperatur d. Wassers	O:N
Gas aus dem Durchschnitte eines unfruchtbaren Zweiges	9—10 Uhr	19°	50:50
Unmittelbar folgendes Gas	10—11 Uhr	21°	56:44
Folge von vorigem Gase	11— 4 Uhr	23°	70:30

Dieselben Pflanzen blieben nun die Nacht hindurch in demselben Wasser liegen; man leitet keine Kohlensäure ein. Sie entwickeln von 6 Uhr A. des 15. Aug. bis zum andern Morgen kein Gas.

Versuche vom 16. August. Himmel von früh bis 9 Uhr leicht bewölkt, selten Sonnenblicke, Licht von hell leuchtenden weissen Wolken am östlichen Himmel. Derselbe abgeschnittene Zweig von vorigem Tage und ein neuer unfruchtbarer Zweig.

	Gesammelt von	Temperatur d. Wassers	O:N
Zweig vom 15. August	9—10 U.	18—20°	35:65
Neuer Zweig	9—10 U.	18—20°	41:59

Um 10 Uhr regnet es; mit dem Verschwinden der weissen Wolken wird die Gasentwickelung sehr träge, hört indessen nicht völlig auf.

Versuche vom 17. August. Himmel blau, von früh an voller Sonnenschein. Die Entwickelung der Gase aus den Durchschnitten von Stämmen geht ebenfalls träge vor sich und hört Mittags, wo das Wasser 30° warm geworden ist, ganz auf. Die Blätter haben das frischgrüne Ansehen verloren, sind etwas olivengrün geworden. Das Gas ist von einem durchschnittenen Zweige, etwa 4 Decimeter lang, entwickelt.

	Gesammelt von	Temperatur d. Wassers	O:N
Zweig	5— 8 U.	18—22°	27:73
	8—12 U.	22—30°	74:26

Zweiter Versuch am 17. August. Schon bei den früheren Versuchen war häufig beobachtet, dass mit starker Erwärmung des Wassers im hellen Lichte die Blätter sich mit unzähligen kleinen Gasbläschen äusserlich bedecken, wobei oft die Entwickelung aus den unten durchschnittenen Stämmen aufhört. Man hatte früh Morgens 4 Uhr eine Pflanze, deren Stamm dicht über der Wurzel abgeschnitten war, ganz schlank aufrecht in

natürlicher Stellung in ein mit kohlensaurem Wasser gefülltes Gasrohr von mehr als 3 Centimeter innerer Weite gebracht, und sammelte durch einen auf die Spitze der Pflanze gestellten leichten Glastrichter und ein darüber aufgehängtes graduirtes Rohr das aussen an die Blätter sich in kleinen Bläschen anhängende Gas. Unten aus dem Schnitte entwickelte sich zu der Zeit, wo die Blatter sich mit Gasbläschen bedeckten, kaum noch Gas. Das Gas, an grünen Blättern äusserlich anhaftend, durch Bewegen mit einem Drahte vereinigt und gesammelt von

	O : N
Morgens 8—11 Uhr, bestand aus	84 : 16

Versuche vom 18. August. Blauer Himmel, voller Sonnenschein, Luft windig, daher kühler. Alle Pflanzen hören gegen 10 Uhr auf, Gas zu entwickeln. Man setzt sie eine Stunde in einen dunkeln Schrank und leitet während dieser Zeit von Neuem Kohlensäure ein. Das Wasser hatte nur 18—20° Wärme, da der Wind kühlte. Um 11 Uhr bringt man sie wieder in'sFenster; sie entwickeln wieder bis 1 Uhr, dann hört die Entwickelung auf. Man stellt sie abermals eine Stunde in's Dunkele und leitet Kohlensäure ein. Um 2 Uhr bringt man sie wieder in's Fenster. Die Sonne scheint nicht mehr direct auf die Gläser, sie bekommen das Licht vom östlichen rein blauen Himmel; alle Gasentwickelung hört auf.

	O : N
Gas entwickelt vor 10 Uhr	50 : 50
von 11—12 Uhr	75 : 25

Versuche vom 19. August. Himmel Nachmittags rein blau, starker Wind. Von 12—2 Uhr, bei Mangel an direct auffallendem Sonnenlichte beleuchtet vom östlichen rein blauen Himmel, entwickelt von 15 durchschnittenen Stämmen und Zweigen kein einziger. Nachmittags bei gleichfalls rein blauem Himmel, starkem Winde und etwas kühler Luft werden die Gefässe in einen Garten gebracht, wo die Sonne wieder direct auf die Pflanzen scheint. Die Gasentwickelung tritt ein. Man wirft, um den Einfluss der Temperatur zu ermitteln, Eisstücke in's Wasser. Bei wiederholten Versuchen zeigt sich, dass Eis durch die Abkühlung die Gasentwickelung bei blauem Himmel völlig aufhebt. Entfernte man das kalte Wasser und ersetzte man es durch warmes, so trat die Gasentwickelung wieder ein.

Versuche vom 22. August. Himmel von früh bis Mittag grauweiss wolkig. Die Entwickelung geht lebhaft von Statten. Bis 11 Uhr haben sich von zwei Pflanzen in mit Kohlensäure gesättigtem Wasser von jeder 6—10 Cub.-Centim. Gas gesammelt. Es sind die Gase von den beiden Pflanzen für sich untersucht, um zu sehen, ob der Entwickelungsgang in zwei verschiedenen Pflanzen sehr abweicht. Die Gase bestehen für:

	O	N		O:N
Pflanze I. 11 Uhr	35,0	65,0,	gesammelt von 11—1 Uhr	50:50
Pflanze II. 11 Uhr	34,5	65,5,	gesammelt von 11—1 Uhr	49:51

Mittags nach 1 Uhr entsteht ein heftiges Gewitter; so wie die Wolken am östlichen Himmel dunkelblau werden und die weissen Ränder verlieren, hört alle Gasentwickelung auf. In dem aufgesammelten Gewitterregenwasser kommt auch keine der Pflanzen wieder zum Entwickeln.

Versuche vom 23. August. Himmel trübe, weisse Wolken, wenig Sonnenblicke bis Mittags. Man sammelt von früh bis Mittags von einer Pflanze 5 Cub.-Centim. Gas. Zugleich aus vier Stämmen ein zweites Quantum von 9 Cub.-Centim.

	Gesammelt von	O:N
Aus dem einen Stamme	6—12 Uhr Morgens enthält	40:60
Aus den vier Stämmen	6—12 Uhr Morgens enthält	42:58

Schlüsse aus der V. Abtheilung der Versuche. A. In mit Kohlensäure gesättigtem Wasser entwickeln die Pflanzen aus den Luftgängen ein Gas, das viel reicher an Sauerstoff ist, als das in gewöhnlichem Teichwasser entwickelte Gas. Der höchste Sauerstoffgehalt in Myriophyllum an natürlichem Standorte liegt in der Nähe des Sauerstoffgehaltes der in Wasser gelösten Luft; gefunden wurden 33 — 35 p. C. Mit einem ziemlich gleich hohen Sauerstoffgehalte tritt in dem künstlich mit Kohlensäure beladenen Wasser die erste Entwickelung früh Morgens auf; die von einer und derselben Pflanze in unmittelbarer Folge entwickelten Gasmengen steigen nun in Einem fort bis auf 76 p. C., wobei gegen Abend die Pflanzen zu entwickeln aufhören.

B. Das an den Blättern, während die Entwickelung aus den Luftgängen sich verlangsamt, aussen entwickelte und in Bläschen denselben anhaftende Gas ist sauerstoffreicher, als das aus den Luftgängen austretende.

C. Abkühlung des mit Kohlensäure gesättigten Wassers auf etwa 8° bringt die Entwickelung in directem Sonnenlichte zum Stillstehen; dasselbe haben schon Cloez und Gratiolet angegeben.

D. Das von dunkelblauen Wolken reflectirte Licht ist eben so unwirksam auf die Pflanzen, wie das vom blauen Himmel reflectirte Licht bei Schutz vor direct auffallendem Sonnenlichte (durch eine ganze Strasse, die von Mittags 12 Uhr an die Sonne abhielt).

Einige besondere Beobachtungen. Im Laufe meiner ganzen Arbeit mit Myriophyllum hat es sich oft wiederholt, dass die Pflanzen zu entwickeln aufhörten und sich in der Entwickelung je nach dem Alter und anderen Umständen verschieden zeigten. Sehr junge Pflänzchen entwickeln meist mit grösserer Ausdauer, aber spärlich und in sehr kleinen Blasen ihr Gas. Von Morgens bis Mittags konnte ich oft das Wasser bis auf 30° blos durch die Sonne erwärmen lassen, wenn ich nicht künstlich abkühlte. Bei dieser Temperatur des Wassers hörte die Gasentwickelung meist auf, die grüne Farbe der Blätter nahm einen Stich in's Olivengrüne an, ähnlich wie, wenn man die Blätter mit verdünnten Säuren übergiesst, unter der ersten Einwirkuug der Säuren, und die Pflanzen schienen auf dem Wege zum Absterben, besonders wenn sie zwei Mal so behandelt wurden. Zugleich bedeckten sich die Blätter, so wie sich die Luftgänge langsamer entwickelten, mit zahllosen Gasbläschen. Bei Weitem in den meisten Fällen konnte ich mich davon überzeugen, dass das Aufhören der Entwickelung daher kam, dass sich die Luftgänge in dem einen und dem anderen Internodium bei der Erschlaffung des Gewebes in der grossen Wärme ganz mit Wasser gefüllt hatten; dieselben waren also verstopft, und so gaben die Blätter ihren Gasinhalt durch die Spannung des Gases im Innern wieder nach Aussen von sich. Zuweilen gelang es, die Pflanzen wieder zum Entwickeln zu bringen, wenn man sie an einen kühleren Ort in's Dunkle stellte, Kohlensäure durch das Wasser (etwa eine Stunde lang) leitete und sie dann wieder in's Sonnenlicht brachte. Eben so oft jedoch versagte dieses Experiment. Fast ohne Ausnahme gelang es aber, wenn man die gefüllten Internodien abschnitt.

VI. Abtheilung der Versuche.

Beim Ueberblick über die vorigen Versuche bemerkt man, dass die erste Gasmenge, die von Morgens früh mit Sonnenaufgang bis einige Stunden später sich entwickelte, wenn die Pflanzen in mit Kohlensäure gesättigtem Wasser lebten, ziemlich constant mit 34 p. C. Sauerstoffgehalt auftrat, während die später folgenden Mengen noch mehr enthielten. Es verstand sich schon aus diesem Umstande von selbst, dass die Zahl 34 hier nur durch die übrigens in diesem Sommer sehr gleichförmigen Bedingungen so constant wurde. Dennoch habe ich einen besonderen Versuch angestellt, um hierüber Gewissheit zu erlangen.

Den 26. August holte ich früh um 5 Uhr eine reichliche Menge Pflanzen, die unmittelbar nach dem Einsammeln in einem grossen weissen Glase nach Hause gebracht wurden. In das Wasser wurde sogleich das Gasleitungsrohr eines thätigen Kohlensäureentwickelungsapparates eingesetzt und das Gas aus den durchschnittenen Stämmen gesammelt. Während aber in den vorigen Versuchen 1 Stamm oder höchstens 4 zu den Versuchen dienten, und davon in etwa 2 Stunden 6—10 Cub.-Centim. Gas gesammelt wurden, so wurden in diesem Versuche 40 Stämme auf einmal angewandt und die Zeit, während welcher die Fractionen vom Gase aufgesammelt wurden, auf 10 Minuten bis $^1/_2$ Stunde verkürzt. Man sammelte in unmittelbarer Folge, in Zwischenräumen von 10 Minuten bis $^1/_2$ Stunde, von $6^3/_4$—$7^1/_2$ Uhr Morgens:

	Gesammelt von	O : N
1. Fraction	6 Uhr 45 Min. bis 6 Uhr 55 Min.	19 : 81
2. Fraction	6 Uhr 55 Min. bis 7 Uhr 5 Min.	27 : 73
3. Fraction	7 Uhr 5 Min. bis 7 Uhr 10 Min.	28 : 72
4. Fraction	7 Khr 10 Min. bis 7 Uhr 30 Min.	50 : 50

Zu derselben Zeit Morgens früh, etwa $5^1/_2$ Uhr, wo diese Pflanzen von dem Teiche geholt wurden, sammelte ich das in der Tabelle (oben S. 72) mit dem betreffenden Datum schon angeführte Gas, und bestimmte es an demselben Morgen. Es enthielten die Pflanzen danach 11 p. C. Sauerstoff.

Schluss aus der VI. Abtheilung. Es tritt bei den Versuchen in künstlich mit Kohlensäure gesättigtem Wasser keine

abnorme Erscheinung ein, der Sauerstoffgehalt im Inneren der Pflanze wächst, von dem natürlichen Gehalte, 11 p. C., allmählig steigend, bis zu Höhen, die sich schon in den vorigen Versuchen finden.

VII. Abtheilung der Versuche.

In den Gasen, die von blühenden und nicht blühenden Pflanzen in freier Natur und in Gläsern gezogen wurden, haben sich bis jetzt keine Differenzen gefunden. Aber die Versuche boten Gelegenheit, eine Thatsache zu beobachten, die von besonderem Interesse ist, wenn man sie auf die Versuche bezieht, welche De Saussure mit Blüthen in Sauerstoff anstellte. Er fand hierbei bekanntlich, dass Blüthen im Allgemeinen viel Sauerstoff bedürfen. Stellt man nun blühende Exemplare in sehr weite Glasröhren, von $1^1/_2''$ Durchmesser und darüber, die länger sind, als die ganze Pflanze mit der Wurzel, so dass sie gerade so wie in freier Natur aufrecht stehen (man muss die Wurzel unten befestigen), und taucht nun die Aehren auch unter, so beobachtet man, dass die Aehren, so wie überhaupt die unverletzte Pflanze in Wasser unter 18⁰ Temperatur fast gasdicht sind. Mit der Reife der Blüthen werden die Axillen derselben undicht, und bei staubfädentragenden Blüthen sieht man aus jeder Axille Gasblasen austreten. Die Blüthen vertragen die Untertauchung höchstens von Morgens früh bis Mittags, werden dann welk und fallen zusammen.

Schluss aus der VII. Abtheilung d. V. Zu der Zeit, wo die Staubfäden völlig entwickelt sind, etwas früher und später, befinden sich die Blüthen bei Tage in einem Strome sauerstoffreichen Gases, das, wie die Haupttabelle zeigt, in freier Natur auf dem Teiche den Sauerstoffgehalt der in Wasser gelösten Luft hat. Sollte die Absorption des Sauerstoffes von Blüthen, wenn sie bei Wasserpflanzen auch existirt, nicht die Functionen der Blüthen beschleunigen, so dass dadurch der Befruchtungsact schneller vorübergeht, als es sonst geschehen würde? Zweckmässig erscheint wenigstens dieses bei den vielen Missgeschicken, denen die Blüthen, die über den Wasserspiegel hervortreten, ausgesetzt sind. Vielfaches Untertauchen durch Wellenschlag macht, sobald die Blüthen sich mit Wasser benetzen, die Befruchtung unmöglich.

VIII. Abtheilung der Versuche.

Cloez und Gratiolet haben aus einem Versuche, indem sie aus einem Potamogeton ein Mittelstück ausschnitten und sahen, dass das Gas nur aus dem unteren, der Wurzel zugekehrten Schnitt austrat, geschlossen, dass ein besonderer Gasstrom existire, der von den Blättern nach der Wurzel gehe, letzterer den Sauerstoff zuführe und hier zu Oxydationen verwandt werde. Untersuchung über das Verhalten von Blättern, das, wie ich sogleich darlegen werde, den Vorgang am deutlichsten bei Myriophyllum kennen lehrt, haben diese Beobachter gar nicht angestellt.

Aus der erwähnten Beobachtung haben die beiden französischen Gelehrten einen völlig unwahrscheinlichen Schluss gezogen. Sie vernachlässigten die Beobachtung der rein physikalischen Umstände, welche den Gasaustritt nach der einen oder anderen Seite mehr oder weniger beschleunigen.

Das Verhalten der Blätter von Myriophyllum ist sehr leicht zu beobachten.

Man setze eine ganze Pflanze in mit Kohlensäure gesättigtem Wasser in's Sonnenlicht, und durchschneide den Stamm. Sobald einige Zeit Gasblasen aus dem Durchschnitte des Stammes austreten, schneide man von einem der jüngsten Blätter ein einzelnes einfaches Blattfiederchen ab. Man beobachtet schon mit blossem Auge, dass eine feine Perlenschnur von Gasbläschen aus dem Durchschnitte aufsteigt. Unter dem Mikroskope sieht man leicht, dass die Bläschen aus dem Inneren des Blattfiederchens kommen; der Durchmesser der Bläschen erscheint unter dem Mikroskop auch viel geringer, als der des Durchschnittes des sich conisch hierher erweiternden Blattfiederchens. Durchschneidet man nun weiter die Mittelrippe des Blattes, so sieht man die Gasperlenschnur aus diesem Schnitte austreten. Durchschneidet man den Stamm so, dass die in ihm an einem Knoten eintretenden 4 Stränge, die den vertical gedachten Stamm hier in Form eines Kreuzes horizontal durchziehen, alle 4 verletzt werden, so sieht man innerhalb des Stammes aus jedem der 4 Stränge eine feine Perlenschnur von Gas aufsteigen. Hiermit ist nun dargethan, dass jedes einzelne einfache Blattfiederchen Gas entwickelt, dieses in die Mittelrippe ergiesst, während es die

Mittelrippe in den Stamm führt. Theilt man den Stamm mit zwei Schnitten so, dass ein Wirtel herausfällt, an dem die Stammstücke über und unter den Blättern gleich lang sind, so tritt allerdings aus dem unteren der Wurzel zugekehrten Schnitte das Gas leichter aus, als aus dem oberen. Trennt man ein einzelnes einfaches Blattfiederchen unten von der Mittelrippe ab und dann von demselben auch noch die Spitze, so tritt das Gas aus dem Schnitte von der Mittelrippe aus.

Hiernach könnte man leicht zu dem Schlusse gelangen, den die oben erwähnten französischen Beobachter aus ihren Versuchen mit einem Stamme zogen. Allein es liegt der Umstand bei Blättern blos darin, dass die Blätter ihre Gefässbündel in das untere, nicht in das obere Internodium einsenken, da ja das obere erst entsteht, wenn die Blätter darunter schon vorhanden sind. Der Vorgang ist daher einfach der: Jedes Internodium wird durch die 4 Blätter, die es am oberen Ende trägt, mit Gas versorgt, oder jedes Blattverticillum führt das Gas in das Internodium, aus dem es herausgewachsen ist.

Dass aber auch im Stamme, im Widerspruch mit der Angabe von Cloez und Gratiolet, kein Strom von oben nach unten, oder überhaupt nach einer bestimmten einseitigen Richtung stattfindet, sondern in der ganzen Pflanze nur ein gespanntes, nach allen Richtungen und somit auch nach unten drückendes Gas im Lichte sich sammelt, beweist man leicht, indem man an verschiedenen Orten verletzte Pflanzen beobachtet. Man kommt aus den folgenden Beobachtungen vielmehr zu der Ansicht, dass in der gesunden Pflanze die durch das Einsaugen von Gas entstehenden Strömungen von mannigfaltigen Richtungen und jedenfalls ganz anderer Art sein mögen, als in verletzten Pflanzen.

Schneidet man von einer unten geschlossenen, aufrecht stehenden Pflanze die Spitzen der Zweige ab, so tritt das Gas an allen Durchschnitten aus. Schneidet man von einigen Blättern die Spitzen ab, so treten auch hier feine Perlschnüre von Gas aus. Aus Blüthenähren, abgeschnittenen Blattmittelnerven sieht man, ebenso wenn der Stamm etwa 2 — 3 Fuss tiefer abgeschnitten ist und hier aus seinen Luftgängen Gas in Menge entwickelt, ebenfalls Gas austreten; stellt man ganz unverwundete junge Pflanzen mit den Wurzeln in's Sonnenlicht und schneidet nun mehrere Wurzelfasern durch, so tritt das Gas aus den zer-

schnittenen Wurzelfasern aus. Kurz jede genaue Prüfung lehrt, dass das Gas aus jeder Wunde austritt, in der gesunden, unverletzten Pflanze daher auch nach allen Richtungen hin gepresst wird.

Schluss aus der VIII. Abtheilung. Im Lichte füllen sich die Blattfiederchen mit Gas. Da sie sich nach der Mittelrippe hin conisch erweitern, so tritt das Gas wie in einem innen mit Wasser benetzten Glasrohre von der Spitze nach dem weiteren Theile hin, und durch die Natur des Ortes, wo sich die Mittelrippe in den Stamm senkt, in das unmittelbar unter dem Blatte befindliche Internodium. In allen Internodien spannt sich nun das Gas, es tritt aus, und zwar dahin, wo es dem geringsten Widerstand begegnet, wo der hydrostatische Druck weniger entgegenwirkt, geringere Verstopfung der Luftgänge durch eine geringere Zahl Blattwirtelknoten stattfindet, oder bei gleicher Zahl Knoten die Knoten weniger verdichtet sind. Allerdings sind die jungen Knoten dichter als die älteren. Alle Knoten sind aber nicht absolut gasdicht, sondern es kann das Gas aus einem Internodium in das andere, mag es über oder unter dem ersteren liegen, übertreten, sobald nur eine Oeffnung irgendwo das Gas nach dieser Richtung hinzuströmen bestimmt. Die Pflanze sammelt bei Tage so viel Gas in sich an, dass sich das Gas Tags stärker spannt, als bei Nacht. Das Austreten des Gases ist eine diesem Zustande entsprechende rein physikalische Erscheinung.

Ganz besonders deutlich sind diese Erscheinungen, wenn man die Pflanzen in Wasser setzt, das mit comprimirter Kohlensäure gesättigt ist, so wie es unten zu den Versuchen B diente. Hier kann man die Erscheinungen jeden Augenblick hervorrufen, nur ist das durch die Pflanze streichende Gas dann fast blos unveränderte Kohlensäure, gemischt mit dem zur Zeit in der Pflanze vorhandenen Gase.

IX. Abtheilung der Versuche.

Versuche mit Wurzeln. Alle Versuche, die ich mit Wurzeln in Wasser oder in nur mit Kohlensäure gesättigtem Wasser anstellte, gaben dasselbe Resultat; im Lichte des Nachts traten wenige, oft gar keine Gasbläschen aus. Ich erhielt nie so viel Gas, dass eine Untersuchung möglich gewesen wäre.

X. *Abtheilung der Versuche.*

Leider muss ich hier von vorn herein bemerken, dass die wenige Zeit, die mir Berufsgeschäfte zu Untersuchungen übrig lassen, nicht ausreichte, diese Versuche an verletzten Pflanzen, welche unter abnormen Lebensbedingungen vegetirten, zu vollenden. Ich glaube, dass man von der Fortsetzung derselben noch besonders einige Aufschlüsse erwarten darf. Ich gebe die Resultate hier nur als vereinzelte Thatsachen, deren Zusammenhang zu ermitteln ich mir für den nächsten Sommer vorbehalte.

A. *Versuche mit Wurzeln und Stämmen in kohlensaurem Gas.* — *Wurzeln.* 2. Septbr. Ein Wurzelbündel mit 9—12 Stämmen, die in 4 Zoll Entfernung vom Ansatze der obersten Wurzelfasern durchschnitten sind, wird in ein Cylinderglas gesteckt, so, dass die durchschnittenen Stämme 2 Zoll weit aus der Mündung hervorragen. Das Ganze wird mit Wasser gefüllt und unter Wasser umgekehrt, die Mündung des Cylinders steht nach unten und wird mittels einer flachen Schale, die sich beim Ausheben mit Wasser füllt, gesperrt. Man stellt die Vorrichtung so fest, zieht mit der Zange die durchschnittenen Stämme hervor und steckt sie in die Oeffnung der vorher mit Wasser gefüllten und umgekehrten Röhren, um das austretende Gas in letzteren zu sammeln. Nun leitet man Kohlensäure unter den Cylinder, bis alles Wasser ausgetrieben ist und die Wurzelfasern, die einen dichten Besen von 9 Zoll Länge bilden, zwar nass sind, aber nicht mehr in Wasser tauchen, sondern unmittelbar mit der Kohlensäure in Berührung kommen.

Bei Nacht wie bei Tage entwickelt sich auf diese Weise unmittelbar, so wie der umgekehrte Cylinder mit Kohlensäure gefüllt ist, aus allen Gas, das lebhaft und in grossen Blasen auftritt. Doch niemals, sei es im Lichte oder in der Nacht, dauert die Entwickelung fort; sie hört binnen 2 Stunden unfehlbar auf. Ich erhielt von den stärksten Wurzeln höchstens 2 — 3 Cubik-Centim. Gas. Das Gas, das austritt, enthält reichlich Kohlensäure, und es scheint bis jetzt, als fülle sich die Wurzel mit Kohlensäure, bis der vorher darin enthaltene Gasinhalt verdrängt ist, und als höre nun, da die Kohlensäure nur als in Wasser gelöst eintritt, die Gasentwickelung auf; denn so wie keine in Wasser schwer löslichen Gase mehr vorhanden sind, wird die

Kohlensäure, die durch die Wurzeln geht, nur als in Wasser gelöst hindurchgehen und somit überhaupt kein Gas mehr erscheinen.

Das Gas, das hier eben so wie bei durchschnittenen Stämmen in allen vorhergehenden und folgenden Versuchen aus den Luftgängen austrat, hatte in zwei Bestimmungen, nach Entfernung der Kohlensäure, die folgende Zusammensetzung (I. ist von Wurzeln, unmittelbar so wie sie vom Teiche in Wasser mitgenommen waren, II. von Wurzeln, die in demselben Gefässe mehrere Tage auf einem Zimmer im Schatten aufbewahrt gewesen waren):

I.		II.	
Sauerstoff	15,0	Sauerstoff	1,0
Stickstoff	85,0	Stickstoff	99,0
	100,0		100,0

Um zu sehen, ob hierbei Gas nach Aussen gegen Kohlensäure ausgetauscht wird, wiederholte ich Abends 10 Uhr den Versuch mit starken Wurzeln. Ich liess, nachdem aus den Luftgängen von Pflanzen, die in der Dämmerung desselben Tages vom Teiche geholt waren, 3 Cub.-Cent. Gas gesammelt waren und diese Entwickelung stockte, die Kohlensäure, worin die Wurzel lag, nachdem diese unter Wasser aus dem Cylinder gezogen worden, durch Kali absorbiren, und untersuchte beide auf ihren Sauerstoffgehalt. Die 3 Cub.-Cent. enthielten eine geringe Menge Kohlensäure, die durch Kali entfernt wurde. Die Rückstände bestanden aus:

Gas, aus dem Inneren der Wurzel durch die Luftgänge ausgetreten:

Sauerstoff	9
Stickstoff	91
	100

Gas, aussen nach Absorption der CO_2 übrig geblieben:

Sauerstoff	18
Stickstoff	82
	100

Derselbe Versuch, wiederholt am 22. September, Abends 10 Uhr. Um 8 Uhr Abends werden frische Pflanzen vom Teiche geholt. Sie liegen bis 10 Uhr in Wasser von demselben Teiche. Man zerschneidet um 10 Uhr die Stämme und steckt 4 Wurzeln in den Cylinder wie oben, füllt diesen mit Wasser und treibt

dieses, während der Cylinder mit Wasser gesperrt ist, durch Kohlensäure aus, bis diese unten aus der Mündung austritt und die Wurzel nass in Kohlensäure liegt. Das aus den kurz abgeschnittenen Stämmen von der Wurzel heraustretende Gas beträgt bis $11^1/_2$ Uhr 5 Cub.-Cent. Nun stockt die Entwickelung. Man analysirt das Gas. Es enthält 0,5 Cub.-Cent. Kohlensäure; nach Entfernung derselben durch Kali besteht der Rest aus:

Sauerstoff	12
Stickstoff	88
	100

Man füllt nun einen Kolben schnell mit dem mit Kohlensäure schon gesättigten Sperrwasser, schiebt dieselben Wurzeln hinein und leitet noch eine halbe Stunde lang Kohlensäure durch das Wasser, das nun diese Wurzeln ganz bedeckt. Dann wird der Kolben umgekehrt, der Hals mit Wasser gesperrt und der Kolben mit den Wurzeln gekocht, um zu sehen, was für Gas nun aus den Wurzeln ausgetrieben wird. Man kocht, bis die Kugel des Kolbens, die etwa ein halbes Liter Inhalt hat, ganz mit Gas gefüllt ist, fängt dieses Gas sogleich auf, und lässt die Kohlensäure durch Kali absorbiren. Es bleiben 4 Cub.-Centim. Gas unabsorbirt; dieses besteht aus:

Sauerstoff	5
Stickstoff	95
	100

Versuche mit Stämmen, die genau eben so, in derselben Vorrichtung behandelt wurden. Die Stämme sind mit den unverletzten Spitzen im Cylinder nach oben gerichtet, aus der nach unten gerichteten, durch Wasser gesperrten Mündung sind die abgeschnittenen Stämme ein Paar Zoll lang herausgezogen eben so wie die Wurzeln im vorigen Versuche aufwärts gezogen, ohne sie zu brechen, und in die zum Aufsammeln des Gases bestimmten, mit Wasser gefüllten Röhren gesteckt.

Nachts 11 Uhr am 1. Sept. werden 2 Pflanzen mit Wasser, das mit Kohlensäure gesättigt ist, umgeben, früh am 2. Septbr. wird so Kohlensäure dazu geleitet, dass die Kohlensäure unter der Mündung hervorquillt und der nasse Stamm ganz in Kohlensäuregas liegt. Der Himmel ist bis Mittags weisswolkig mit Sonnenblicken, also nach den früheren Versuchen sehr günstig. Man sammelt bis Mittag 9 Cub.-Centim. Gas. Davon absorbirt Kali

5,0 Cub.-Centim. = 55 p. C. Kohlensäure.

Der Rest, nach Entfernung der Kohlensäure, bestand aus:

Sauerstoff	8,0
Stickstoff	92,0
	100,0

Schluss. Man sieht, dass die Kohlensäure von Wurzeln und beblätterten Stämmen direct aufgenommen wird. Die leichter als Luft in Wasser lösliche Kohlensäure treibt schnell die in den Höhlungen der Pflanzen vorhandenen Gase aus und mischt sich ihnen, eben so wie es in Glasröhren geschehen würde, wieder bei. Das constante Stocken der Entwickelung kann eben darin seinen Grund haben, dass, nachdem die in Wasser schwer löslichen Gase ausgetrieben sind, die Kohlensäure nur als in Wasser gelöst hindurchgeht. Die Gase, die durch Kohlensäure ausgetrieben werden, hatten nach dem Entfernen der eingemischten Kohlensäure stets eine Zusammensetzung, wie sie ihnen zu gleicher Tageszeit in freier Natur zukommt. Durch das Sieden im letzten Versuche sieht man den Sauerstoff schneller absorbirt werden als bei gewöhnlicher Temperatur. Von dem Gase, das die Pflanzen enthalten, geben sie, indem sie Kohlensäure einathmen, einen Theil direct durch das Zellgewebe nach Aussen; es geht nicht das ganze Gas durch die Luftgänge.

B. *Versuche mit Wasser, das comprimirte Kohlensäure enthielt.* Man hat einen Apparat, der zur Bereitung des kohlensauren Trinkwassers dient, worin die Kohlensäure mit einigen Atmosphären Druck comprimirt wird, zu Hülfe genommen. Das ausströmende Wasser, wenn es 5 — 6 Stunden nach der Bereitung ausströmt, sprudelt stark und hält die Kohlensäure einige Zeit so fest, dass das Wasser säuerlich schmeckt. Man steckt die Pflanzen in so hohe Gefässe, dass sie kaum mit der sich über solchem Wasser ausscheidendenden Kohlensäure in Berührung kommen, also ganz von dem Wasser, das mit comprimirter Kohlensäure gesättigt ist, umspült werden und darin schwimmen. Uebrigens ist die Vorrichtung dieselbe, wie vorhin, nur ist hier auch das Sperrwasser dasselbe mit comprimirter Kohlensäure gesättigte. Die *Wurzeln* geben eine kurze Zeit bei Tage wie bei Nacht Gas, hören aber dann auf.

Drei ellenlange blattreiche Stämme, vorsichtig zusammengerollt, werden am 23. Sept. Abends 10 Uhr bei Kerzenlicht, wie so eben angegeben, behandelt. So wie der Cylinder mit

dem kohlensauren Wasser gefüllt und die Durchschnitte der Stämme unter die Sperrflüssigkeit, ohne dass Luft in den Cylinder trat, gebracht waren, trat fast stürmisch aus den Luftgängen Gas aus. Die einzelnen Blasen fliessen fast zu einem Gasstrahle zusammen, und man sammelt in sehr kurzer Zeit 9 Cub.-Centim. Gas, unmittelbar danach als zweite Fraction 6 Cub.-Centim. Beide Fractionen werden nun in graduirte Röhrchen umgefüllt und mit Kali geschüttelt. Es bleiben

von den 9 Cub.-Centim. unabsorbirt übrig 0,4 Cub.-Centim.
„ „ 6 „ „ „ 0,2 „.

Schluss. Hier ist das Gas fast reine Kohlensäure, beigemischt ist derselben nur eine Spur des vorher in der Pflanze enthaltenen Gases. Es ist wichtig, zu bemerken, dass die Pflanze weit mehr als 6 Cub.-Centim. Gas einschliesst, dieses muss daher, da das aus den Luftgängen mittels der massenhaft eingesogenen Kohlensäure nur zum geringsten Theil ausgespült wurde, beim Eintritte der Kohlensäure sogleich gegen diese ausgetauscht und in das die Pflanze umgebende Wasser diffundirt sein. —

Dasselbe Resultat wurde am 14. Septbr. früh Morgens bei Sonnenschein erhalten. Ich erhielt hier das enorme Quantum von 50 Cub.-Centim. Gas aus 5 Stämmen, wovon der grössere Theil in Zeit von einer Stunde (von $6^1/_2$ bis $7^1/_2$ Uhr Morgens) durch die Pflanze hindurchging. Bei späteren Wiederholungen fielen diese Quantitäten sehr ungleich, aber stets sehr gross aus; das Verschwinden des Sauerstoffes und des Stickstoffes gegen Kohlensäure in dem aus den Luftgängen austretenden Gase blieb constant. Die Pflanzen am 14. Septbr., nachdem sie früh in der ersten Stunde stürmisch Gas entwickelt hatten, entwickelten von da an (11 bis 12 Uhr Mittags) den Rest bei günstigem Himmel träge (eine in blos mit Kohlensäure gesättigtem Wasser daneben stehende Pflanze entwickelte lebhaft). Ueber der Pflanze, in dem Cylinder, der sie einschliesst, sammelt sich die Kohlensäure an, die sich unter dem Drucke der gewöhnlichen Atmosphäre nun aus dem künstlich damit übersättigten Waser ausschied. Alle Blätter bedecken sich äusserlich mit Gasbläschen, die emporsteigen und sich dem kohlensauren Gase beimischen. Diese Kohlensäure nimmt daher das Gas auf, das von den Pflanzen nach Aussen abgesondert wird, da der einzige andere

Austritt, die Luftgänge, wie schon vorhin angegeben, nur den geringsten Theil ausgegeben hatte. Bis Mittags hatte man die Vorrichtung ruhig stehen lassen. Man sammelte nun, nachdem das Gas aus den Luftgängen untersucht war, auch das Gas, das über den Pflanzen sich angesammelt hatte, und fand es, nachdem man die Menge Kohlensäure hatte durch Kali absorbiren lassen, wonach 3 Cub.-Centim. blieben, die übrigens ein Wenig Luft enthielten, welche den Pflanzen beim Einsetzen in das Wasser anhing, bestehend aus:

Sauerstoff	60
Stickstoff	40
	100

Das Gas der Luftgänge, das übrig blieb, als die aus den 5 Stämmen durch die Luftgänge entwickelten 50 Cub.-Centim. mit Kali von der Kohlensäure befreit waren, hatte die folgende Zusammensetzung, wie hydropneumatisches Gas:

Sauerstoff	33
Stickstoff	67
	100

Schluss hieraus. Man sieht, dass, während die Luftgänge Gas aussenden, auch die Blätter besonders Sauerstoff nach Aussen gegeben haben. Die ganze Gasmenge, die aussen sich sammelte, kann indessen auch hier wieder durch Verstopfen der Luftgänge erscheinen; wenn die Entwickelung aus den Luftgängen stockte, so zeigte es sich hier sehr deutlich, dass Ausfüllen der Luftgänge mit Wasser, das mit der Kohlensäure eindrang, die Ursache war.

C. *Versuche mit Sauerstoff und einigen anderen Gasen*, die man bis jetzt für indifferent für das Pflanzenleben hält.

Es werden Abends spät in der Zeit vom 12. bis 30. Sept. Wurzeln und auch Stämme, eben so wie sie oben unter A und B behandelt wurden, in Cylinder gebracht. Man füllt diese, nachdem in einem Cylinder, seien es mehrere Wurzeln oder mehrere Stämme, mit Wasser eingesetzt sind und die Vorrichtung umgekehrt und mit Wasser gesperrt ist, alle in der Weise ganz voll mit Gas, dass die Pflanzen zwar nass bleiben, aber nicht mehr mit Wasser, sondern mit dem Gase in directer Berührung sind. Die Gase waren:

1) Reiner Sauerstoff.
2) Sumpfgas (natürliches).

3) Oelbildendes Gas, aus Alkohol dargestellt.
4) Kohlenoxydgas, aus Oxalsäure dargestellt.
5) Wasserstoff, durch Schwefelsäure und Zink entwickelt.
6) Stickstoffoxydul, aus salpetersaurem Ammoniak dargestellt.

Alle Theile entwickeln, so wie sie mit diesen Gasen in Berührung kommen, etwas Gas. Dann tritt eine Stockung ein. Leitet man dann Kohlensäure gasförmig dazu, so beginnt wieder für eine kurze Zeit die Entwickelung, die bei Wurzeln, sei es bei Nacht oder Tage, bald wieder aufhört.

Stämme in den reinen Gasen hörten auch bei Tage meist ganz auf, Gas aus den Luftgängen auszugeben. Leitete man dann aber etwas Kohlensäure dazu, so entwickelte sich bei Wasserstoff, ölbildendem Gase ein mit Explosion abbrennendes Gas, alle oben angeführten Gase traten aber, wenn auch in geringen Mengen, sowohl in den beblätterten Stamm, als auch in die Wurzeln ein, und zwar in letztere sehr schnell. Bis jetzt habe ich nur den Sauerstoff in einigen solcher explosiven Gase bestimmt; die sehr wichtige Bestimmung des Stickstoffgehaltes in diesen Gasen konnte ich bis jetzt nicht leisten.

1) 12. Septbr., Abends 5 — 10 Uhr. *Eine Wurzel mit Wasserstoff umgeben* lieferte aus den Luftgängen der Stämme 3 Cub.-Centim. Gas, von dem Kali mit Gallussäure keine Spur absorbirt. Die Lösung bleibt auch farblos. Der Rückstand brennt wie reiner Wasserstoff. (Man sehe oben, wo sich findet, dass gasförmige Kohlensäure auch nur Stickgas austrieb.)

2) *Stämme.* Fünf $1\frac{1}{2}$ Fuss lange junge Stämme entwickeln bis Abends 10 Uhr 30 Cub.-Centim. Gas; es brennt an einer Flamme wie Wasserstoff ab.

Dieselben Stämme blieben nun in der unberührten Vorrichtung den 14. Septbr. im Sonnenlichte. Man darf annehmen, dass durch Entfernen des vorigen Gases alles in den Luftgängen vorher enthaltene Gas ausgespült war. Sie entwickeln als erste Fraction von früh bis $7\frac{1}{2}$ Uhr Morgens ein mit Explosion entzündliches Gas, bestehend aus:

Kohlensäure	0,0
Sauerstoff	15,0
Stickstoff, Wasserstoff	85,0
	100,0

Zweite Fraction von 7½—11 Uhr Morgens, ein entzündliches Gas, bestehend aus:

Kohlensäure	0,0
Sauerstoff	17,0
Stickstoff, Wasserstoff	83,0
	100,0

Verfuhr man mit Stämmen eben so wie vorhin und ersetzte das Wasserstoffgas durch Stickoxydul, Kohlenoxyd, Sumpfgas, ölbildendes Gas, so bekam man nachher, wenn man etwas Kohlensäure dazu leitete, stets die Gase in unverändertem Zustande nebst Beimischung von Sauerstoff und Stickstoff wieder; die Kohlenwasserstoffe brannten mit deutlichem Knall, das Kohlenoxydgas mit seiner blauen Flamme.

Gegen einander verhielten sie sich so, dass das Stickoxydulgas eben so lebhaft durch die Pflanzen ging wie Kohlensäure. Beide Gase verhalten sich hinsichtlich der Gasmengen, die sogleich aus Wurzeln und Stämmen durch sie ausgetrieben werden, gleich, eben so ist es mit der Dauer der Entwickelung.

Die übrigen Gase werden durch diese beiden, die die löslichsten sind, ausgetrieben; umgekehrt werden diese beiden durch jene nicht ausgetrieben, oder doch nur in geringer Menge. Die Auflöslichkeit des Gases in Wasser spielt hierbei eine bedeutende Rolle, doch geht Wasserstoff, hiermit im Gegensatze, trotz seiner geringen Löslichkeit auch sehr leicht durch die Pflanze.

Auch Gemische von Stickstoffoxydul, Kohlenwasserstoffen und Wasserstoff gehen durch die Pflanzen.

Man liess Abends am 12. September zwei beblätterte Stämme im Gemische von ölbildendem Gase und etwas Kohlensäure stehen. Gewöhnliches Brunnenwasser als Sperrwasser. Das unmittelbar und bis zum anderen Morgen ausgetriebene Gas wurde verworfen und ein neues graduirtes Rohr auf die durchschnittenen Stammenden gesetzt. Himmel bis Nachmittags weisswolkig. Man sammelt 6,9 Cub.-Centim. Gas. Das Gas enthielt wenig Kohlensäure; nach deren Absorption durch Kali

blieben 6,6 Cub.-Cent.
Kali mit Gallussäure absorbirt noch 4,5 „ Sauerstoff
und es bleiben brennbarer Rückstand 2,1 Cub.-Cent.
Dieser Rückstand brennt mit der Flamme des Leuchtgases. Der Stickstoff wurde nicht in diesem Rückstand bestimmt.

Ich verspreche mir von einer quantitativen Untersuchung, die ich über diese Erscheinungen im nächsten Sommer ausführen werde, manche Aufschlüsse. Für jetzt muss ich mich damit begnügen, die Thatsache nachgewiesen zu haben, dass alle obigen Gase durch die Pflanze von Aussen nach Innen sowohl durch Wurzel wie beblätterten Stamm aufgenommen werden. Daraus folgt auch nothwendig, dass vom Sumpfgase die Wurzeln in der Natur etwas aufsaugen, weil sie im Schlamme damit in Berührung kommen, doch muss diese Menge beschränkt werden, wenn Kohlensäure und leichter als Sumpfgas lösliche Gase in der Wurzel gegenwärtig sind.

Versuche mit Sauerstoffgas. Abends 10 Uhr am 25. Sept. steckte ich wie oben durchschnittene Wurzeln und Stämme, jede für sich, in Cylinder und füllte diese mit Sauerstoffgas, so dass die Pflanzen nicht im Wasser, sondern im Gase lagen. Der Cylinder mit den Wurzeln bekam zugleich $^1/_{12}$ vom Volum des Sauerstoffs, der mit dem Stamme $^1/_8$ vom Volum des Sauerstoffs an Kohlensäure. Die Wurzeln und Stämme liessen sogleich Gas austreten. Bis zum Morgen des folgenden Tages hatten sich aus den Luftgängen der durchschnittenen Stämme einige Cubik-Centimeter Gas entwickelt. Indessen ist auch hier die Entwickelung ins Stocken gerathen; sie schritt nach der ersten lebhaften Entwickelung langsamer fort und kam dann zum völligen Stillstand. —

D. *Versuche über die vorstehenden Gaseinathmungen mit Anwendung von ausgekochtem Wasser.* Abends am 22. Sept. verschaffte ich mir frische Pflanzen. Früh Morgens am 23. um 4 Uhr kochte ich grössere Mengen Wasser aus und liess dieses bis 6 Uhr unter einer Schicht Oel abkühlen.

1. Setzte ich nun einige Pflanzen mit durchschnittenen Stämmen in dieses ausgekochte Wasser, indem ich die Oelschicht rasch abspülte, nach dem Einsetzen mit der Pipette etwas Wasser aus dem Gefässe entfernte und

wieder mit Oel übergoss. — *Keine Pflanze lässt Gas austreten.*

2. Stellte ich sechs ähnliche Pflanzen in gewöhnliches Brunnenwasser. Das Gefäss steht neben vorigem und dem folgenden unter denselben äusseren Einflüssen. — *Alle geben bis Nachmittags 2 Uhr Gas.*

3. Stellte ich mehrere Pflanzen in ausgekochtes Wasser, übergossen mit Oel, und sättigte nachher das Wasser unter dem Oel mit Kohlensäure. Die meisten Pflanzen entwickeln gar nicht, einige träge. *Das Wasser dringt in die Luftgänge ein und hindert den Gasaustritt mechanisch.*

4. Sättigte ich, indem das Gasleitungsrohr vom Kohlensäureentwickelungsapparate durch eine hohe Oelschicht hindurch in das ausgekochte Wasser taucht, dieses mit Kohlensäure. Die Pflanzen werden in ein solches Gefäss, wie unter 1. angegeben, gebracht. Sie fangen binnen einer Stunde alle an Gas zu entwickeln, und geben von drei bis vier 2 — 2½ Fuss langen blattreichen Zweigspitzen 4 — 7 Cub.-Centim. Gas in der Zeit von früh Morgens bis Mittags. Es ist bis Mittag fast ununterbrochen ein mässiger Strom Kohlensäure durch das Wasser geleitet, mit der Vorsicht, dass die hohe Oelschicht immer nur durch einzelne Blasen durchbrochen, das Wasser immer von der Atmosphäre abgeschlossen blieb. Dieses zu Mittag untersucht bestand aus:

	4,0	Cub.-Cent.	gesammelt,
durch Kali absorbirt	1,2	„	Kohlensäure
durch Kali mit Gallussäure absorbirt	1,2	„	Sauerstoff
Unabsorbirt	1,6	„	Stickstoff.

Nach Abzug der CO_2 ist N : O.

Sauerstoff	43
Stickstoff	57
	100

Anmerkung 1. Nach Abzug der Kohlensäure bleiben 2,8 Cub.-Centim. Gas. Das Volum Gas, das in den angewandten Pflanzen Platz hat, ist grösser als dieses.

5. Verfuhr ich eben so wie bei 3., nur mit der Abänderung, dass von Morgens bis 12 Uhr Mittags mit dem Kohlensäurestrom ein Srom Wasserstoff hindurchgeleitet wurde. Das aus den Luftgängen austretende Gas, zu Mittag von drei beblätterten Stammspitzen von 1—2 Fuss Länge abgenommen, beträgt 5,8 Cub.-Centim. und besteht aus:

	5,8 Cub.-Cent.	gesammelt,
durch Kali absorbirt	1,4 „	Kohlensäure,
Kali + Gerbsäure absorbirt	2,6 „	Sauerstoff
Bleiben unabsorbirt	1,8 Cub.-Cent.	Wasserstoff + Stickstoff.

Die 1,8 Cub.-Centim. werden ins Eudiometer gebracht und mit reinem Sauerstoff gemischt. Im Eudiometer nahmen diese ein:

19 Theilstriche	
58 „	nach dem Zumischen von Sauerstoff
43 „	nach dem Verpuffen
10 Theilstriche	verschwunden.

Von diesen 10 Theilstrichen sind zwei Drittel Wasserstoff. Das obige Quantum von 1,8 Cub.-Centim. Rest enthielt daher ungefähr 0,6 Cub.-Centim. Wasserstoff. Nach Abzug der Kohlensäure im obigem Gase hat man daher die Zusammensetzung:

Sauerstoff	59
Wasserstoff	15
Stickstoff	26
	100

Anmerkung 2. Nach Abzug der der Pflanze zugeführten Kohlensäure und des Wasserstoffes bleiben 3,7 Cub.-Centim. Das Volum Gas, das innerhalb der Pflanzen Platz hat, ist gewiss etwas grösser oder ungefähr eben so gross.

Am folgenden sehr trüben Tage entwickelten beide Pflanzen nicht mehr.

Schluss. In diesen Fällen ist deutlich nachgewiesen, dass die Kohlensäure fast zur Hälfte des entwickelten Gases unzersetzt durch die Pflanze ging. Hierbei ist besonders hervorzuheben, dass in derselben Zeit gleich beschaffene Pflanzen, die in gewöhnlichem Brunnenwasser, das mit Kohlensäure gesättigt ist, offen an der Luft stehen, eben so viel und mehr Gas geben, dem nicht 1 p. C. Kohlensäure beigemischt ist, das aber über 34 p. C. Sauerstoff enthält. Ein zu schnelles Hindurchgehen des Gases kann demnach hier nicht Ursache sein, dass Kohlensäure

unverändert hindurchgeht. Für den Rest des Gases, nach Abzug der Kohlensäure, bleibt es nach diesen Versuchen noch zweifelhaft, ob es der innerhalb der Pflanze enthaltene Gasgehalt ist, der durch die Kohlensäure blos ausgetrieben wurde, oder ob zu dem darin enthaltenen Stickstoffe der Sauerstoff durch Zersetzung eines Theiles Kohlensäure hinzugekommen ist. Somit ist es auch noch zweifelhaft, ob das Verhältniss von O : N ein von der Zersetzung der Kohlensäure oder von Einathmungserscheinungen, Austausch des Gasinhaltes der Pflanze (so wie dieser in dem Augenblicke war, als man die Pflanze aus dem lufthaltigen Wasser in das vorher ausgekochte und mit Kohlensäure gesättigte setzte) gegen die äussere Kohlensäure abhängiges war. Dagegen zeigt der zweite Versuch mit Wasserstoff, dass dieser mit der Kohlensäure durch die Pflanze hindurchging.

Am 25. September früh um 6 Uhr wurde der vorige Versuch wiederholt. Man stellt die Pflanzen in ausgekochtes Wasser in einen Kolben, taucht die Mündung mit dem Stengel unter ausgekochtes Wasser, das mit einer Oelschicht bedeckt ist, die beblätterten Theile liegen in der Kugel des Kolbens. Nun leitet man etwas Kohlensäure in den Kolben, doch so, dass alle Blätter in Wasser liegen.

In einen zweiten Kolben leitet man Wasserstoff und Kohlensäure.

Bis 10 Uhr dichter Nebel, dann klarer, heiterer Himmel. Es tritt auch keine Spur Gas aus, während im Brunnenwasser, sobald die Sonne durchbricht, dicht neben vorigen Pflanzen stehende andere sogleich und noch Nachmittags im Reflexe weisser Wolken fortentwickeln. Man nimmt um 12 Uhr eine Pflanze aus dem ersten Kolben und legt sie in Brunnenwasser, das mit Kohlensäure gesättigt ist. Nach einer halben Stunde entwickelt sie Gas bis Nachmittags.

Schluss. Hiernach scheint zum Austritte des Gases die in Wasser gelöste Luft wenn nicht nothwendig, doch sehr förderlich. Reine Kohlensäure ging in der kurzen Zeit der hellen Beleuchtung eben so wenig wie Kohlensäure mit Wasserstoff hindurch.

Die beiden letzten Versuche mit Myriophyllum. Die vorigen Versuche zusammen genommen, besonders aber die Erscheinungen des Verschluckens von Gasen, die wir bis jetzt für indifferent für

die Pflanzen halten, führten mich dahin, über die Zersetzung der Kohlensäure in dieser Pflanze noch zwei besondere Versuche anzustellen. Wenn man den Versuch mit Stickstoffoxydul bei Nacht und bei Tage anstellt, sieht, in wie grossen Mengen Kohlensäure aus mit comprimirter Kohlensäure beladenem Wasser, Kohlenoxydgas, Wasserstoffgas durch die Pflanze hindurchgeht, und so zu der Ueberzeugung kommt, dass die Pflanze alle diese Gase aus der Lösung in Wasser förmlich einsaugt; wenn man besonders darauf achtet, wie diese Erscheinungen auffallend werden, wenn die Gase in Wasser beträchtlich löslich sind, wie Stickoxydulgas, das sich fast genau so wie Kohlensäure in dieser Beziehung verhält: so schien diese Pflanze besonders geeignet zu sein, über die Zersetzung der Kohlensäure insofern noch ein für die weiter beabsichtigten Versuche nützliches Resultat zu versprechen, als es hier möglich war, die Capacität der inneren Höhlungen auszumessen und mit dem Volum der ganzen Pflanze, so wie mit dem des entwickelten Sauerstoffes und Stickstoffes zu vergleichen.

War dieses aber möglich, so hoffte ich darin das Mittel zu finden, Zersetzungen der Kohlensäure durch die Pflanzen so leiten zu können, dass man alle in Betracht kommenden Gasmengen quantitativ bestimmen könnte, was sich dann auch noch weiter auf Gemische von Kohlensäure mit brennbaren Gasen würde ausdehnen lassen.

A. Den 26. Septbr. früh um 6 Uhr kochte ich in mehreren Kolben Wasser lange Zeit und übergoss sie mit einer dicken Oelschicht. Darauf wurde das Wasser auf 17° abgekühlt und unter der Oelschicht vorsichtig mit luftfreier Kohlensäure gesättigt. Nun wurden in einen Kolben 8 Stück hellgrüne, 1—1½ Fuss lange junge Stämme von Myriophyllum eingesetzt und der Kolben schnell mit dem so vorbereiteten Wasser gefüllt, umgekehrt, und in einer gläsernen Schale die Mündung mit dem nämlichen Wasser gesperrt und das Sperrwasser mittels einer Oelschicht von der Luft abgeschlossen. Man leitet nun noch 5 Cub.-Centim. Kohlensäure in den Kolben, die sich, um das Wasser damit nachzusättigen, oben über den Pflanzen im Kolben befinden. Offenbar muss nun, wenn die Kohlensäure zersetzt wird, zuerst durch den entwickelten Sauerstoff das Gas, das in der Pflanze noch von ihrem Zustande vor dem Versuche her

enthalten ist, herausgeschoben und somit der Stickstoffgehalt nach und nach immer kleiner werden, auch kleiner ausfallen als bei Versuchen, bei denen die Luft zu dem Wasserspiegel Zutritt hat, denn jetzt enthält das Wasser zur Austauschung gegen den Gasinhalt der Pflanzen weiter nichts als Kohlensäure. Von Sonnenaufgang bis Abends ist der günstigste Himmel, voller Sonnenschein mit einigen weissen Wolken. Das Gas tritt von 8 Uhr an aus den Luftgängen aus, man sieht aber den ganzen Tag aus undichten Stellen der Pflanzen auch Gasbläschen in den Kolben selbst aufsteigen und über den Pflanzen sich sammeln. Das Gas wird in zwei Fractionen gesammelt, nämlich zuerst das von 8—10 Uhr, dann von 10—11 Uhr. Es treten von den 8 Stämmen aus von

8—10 Uhr 4,8 Cub.-Centim. Gas, bestehend aus

I. Fraction, 8 Stämme.		Nach Abzug der Kohlensäure bestehen diese Gase aus:	
		I.	
Kohlensäure	0,2		
Sauerstoff	3,1	Sauerstoff	67
Stickstoff	1,5	Stickstoff	33
	4,8		100

10—11 Uhr 7,5 Cub.-Centim. Gas, bestehend aus

II. Fraction, 5 Stämme.		Nach Abzug der Kohlensäure.	
Kohlensäure	0,5	I.	
Sauerstoff	6,0	Sauerstoff	86
Stickstoff	1,0	Stickstoff	14
	7,5		100

Hieraus geht schon hervor, dass der Sauerstoff bei Abschluss der in Wasser gelösten Luft bedeutend mit der Dauer des Versuchs zunimmt. Die zweiten Fractionen enthalten viel mehr Sauerstoff als die ersten. Die Fortsetzung dieses Versuches folgt unten nach dem Versuche B.

B. Zugleich mit vorigem Versuche A. wurde ein zweiter angestellt, mit der Abänderung, dass hier drei Pflanzen in einem Becherglase lagen, die Spitze unten, die Pflanze spiralförmig aufgerollt, die durchschnittenen Stämme nach oben in das graduirte Rohr gesteckt, das Wasser oben mit Oel von der Luft abgeschlossen. Uebrigens Alles wie bei dem vorigen Versuche. Diese Abänderung war nur deshalb getroffen, um zu sehen, ob die Lage der Pflanze Einfluss habe, und der ganze Versuch sollte nur dazu dienen, zu entscheiden, ob die Entwickelung aufhört, wenn das Wasser ausserhalb der Pflanze kein Gas weiter be-

kommt, als das ursprüngliche, dessen Quantum das zur Sättigung des Wassers bei gewöhnlichem Atmosphärendrucke erforliche ist. Die Fractionen sind zu gleicher Zeit gemacht.

I. Fraction.

8—10 Uhr gesammelt 5,0 Cub.-Centim., bestehend aus

Kohlensäure	0,6
Sauerstoff	3,3
Stickstoff	1,1

Nach Abzug der Kohlensäure besteht dieses Gas aus

Sauerstoff	75
Stickstoff	25
	100

II. Fraction.

10—1 Uhr gesammelt 5,3 Cub.-Centim., bestehend aus

Kohlensäure	0,4
Sauerstoff	4,8
Stickstoff	0,1
	5,3

Nach Abzug der Kohlensäure besteht dieses Gas aus

Sauerstoff	92
Stickstoff	8
	100

Schluss. Man ersieht hieraus, dass nun mit Abschluss der atmosphärischen Luft das Gas immer sauerstoffreicher wird, dass sich aber auch der Stickstoff dem Verschwinden nähert. Kohlensäure ist in beiden Versuchen reichlich unzersetzt mit hindurchgegangen. Dieser zweite Versuch wird zwar auch bis Nachmittags den 27. Septbr. fortgesetzt, aber es wird keine Kohlensäure weiter dazu geleitet. Der Himmel ist am 27. Septbr. der günstigste, wieder voller Sonnenschein. Das Wasser wird im Fenster um 10 Uhr 21° warm. Um 10 Uhr noch geringe Gasentwickelung, die um 11 Uhr völlig aufhört. Ersticken in Kohlensäure, wie man glauben könnte, tritt nicht ein, wie sogleich die folgende Fortsetzung des Versuches A. zeigen wird. (Ich bemerke noch dazu, dass eine dritte Pflanze, eben so behandelt, wie die der beiden Schlussversuche, aber mit Kohlensäure und Wasserstoff versorgt, nachdem sie am 16. und 17. immerfort langsam entwickelt hatte, auch am 18. Septbr. noch Gas ausgab.) Mit dem Mangel an Kohlensäure, bei gleichzeitigem Mangel an in Wasser gelöster Luft, hört also die Gasentwickelung auf.

Fortsetzung des Versuchs A. Abends 11 Uhr leitet man in den Kolben durch die Oelschicht hindurch noch 5 Cub.-Cent. reine luftfreie Kohlensäure und lässt die Vorrichtung vor dem Fenster so wie desselben Tages die Nacht hindurch stehen. Den 17. September ist der günstigste Himmel. Um 9 Uhr fangen alle 8 Stämme an wieder zu entwickeln, und geben bis Mittags, wo die Sonne sie verlässt, aus den Luftgängen 5,5 Cub.-Centim. Gas.

	Von 5,5 Cub.-Cent.	Gas
absorbirt Kali	0,3 ,,	Kohlensäure
,, Gallussäure mit Kali	4,3 ,,	Sauerstoff
bleiben unabsorbirt	0,9 ,,	Stickstoff.

Der Rest wurde mit Sauerstoff gemischt und in das Eudiometer gebracht; man liess einen starken Funken hindurchschlagen. Es tritt keine Gasverminderung ein. Es ist kein brennbares Gas entwickelt worden, wenigstens nicht in solcher Menge, dass es unter solchen Umständen verpufft werden konnte. Zieht man von dem vorigen Gasgemische die Kohlensäure ab, so hat der Rückstand die Zusammensetzung:

Sauerstoff	82
Stickstoff	18
	100

Bei der beabsichtigten Ausmessung der Capacität der Luftgänge in Myriophyllum war es nun, um vollständig ermitteln zu können, ob dieser Sauerstoff nur durch Zersetzung der Kohlensäure entstanden ist, oder durch verschiedene Vertheilung der Gase, die von der Zeit vor dem Versuche her innerhalb der Pflanzen enthalten waren, auch noch nöthig, die Gasmenge zu bestimmen, die sich im Kolben über den Pflanzen sammelte, während sie vom 16. bis zum 17. Septbr. in ausgekochtem Wasser, das mit Kohlensäure gesättigt war und kein Gas weiter enthielt, vegetirten.

Die ganze Gasmenge, die sich im Kolben über dem Wasser, worin die Pflanzen schwammen, angesammelt hatte, betrug

	47 Cub.-Cent.
Kali absorbirt davon	3 ,,
	44 Cub.-Cent. Sauerstoff und Stickstoff,

wiewohl Abends zuvor noch 5 Cub.-Cent. Kohlensäure in den Kolben geleitet waren. Es ist also Kohlensäure verschwunden.

Von 47 Cub.-Centim. nahm man 9,2 Cub.-Centim. zur Analyse,

	Von 9,0 Cub.-Cent. Gas	
absorbiren Kali und Gallussäure	8,0 „	Sauerstoff
bleibt unabsorbirt	1,0 „	Stickstoff.

Die obigen 44 Cub.-Centim., die nach dem Entfernen von nur 3 Cub.-Centim. Kohlensäure bleiben, bestehen demnach aus:

		In 100 Th.
Sauerstoff	39,2	89
Stickstoff	4,8	11
	44,0	100

Von dem obigen Vorrathe werden, da das Gas sauerstoffreich war, 2,5 Cub.-Centim. ins Eudiometer gebracht. Nach dem Durchschlagen des Funkens ist das Volum unverändert. Auch hier ist also kein brennbares Gas.

Der Kolben, worin die Pflanzen steckten, wurde, unmittelbar nachdem die 47 Cub.-Centim. Gas hinausgelassen waren, bis zur abgeschliffenen Mündung mit Wasser gefüllt. Dann fasste man den Faden, womit man die Stämme zusammengebunden hatte, und zog die Pflanzen langsam heraus. Man goss nun den entstandenen Raum aus graduirten Röhren wieder mit Wasser voll. Es waren hierzu gerade 28 Cub.-Centim. erforderlich. Da nun die Pflanzen nass herausgezogen wurden, so ist das Volum, das die Pflanzen einnahmen, jedenfalls kleiner als 28 Cub.-Cent.

Nun aber war das Volum des ganzen Gases, das die 8 Stämme ausgegeben haben, wenn man alle wiedergefundene Kohlensäure, da sie künstlich dazu gebracht wurde, wieder abzieht, folgendes:

Die 8 Stämme haben entwickelt:

Aus den Luftgängen.	Sauerstoff.	Stickstoff.
Am 16. Sept. von 8—10 Uhr	3,1 Cub.-C.	1,5 Cub.-C.
„ 16. „ „ 10—1 „	6,0 „	1,0 „
„ 17. „ „ 8—1 „	4,3 „	0,9 „
Aus den Wunden und undichten Stellen der Stämme und Blätter vom 16. früh bis 17. Mittags 1 Uhr im Kolben selbst	39,2 „	4,8 „
	52,6 Cub.-C.	8,2 Cub.-C.

Sauerstoff	52,6	Cub.-Centim.
Stickstoff	8,2	„
Zusammen	60,8	Cub.-Centim.

Es sind also, während das äussere Volum der Pflanzen, die zwar Luftgänge enthalten, aber doch von demselben einen be-

deutenden Theil durch geschlossene Zellen einnehmen, noch nicht 28 Cub.-Centim. ausmacht, 60,8 Cub.-Centim. oder mehr als das Doppelte entwickelt. Da nun das Gas in der Pflanze zur Zeit, als sie in das ausgekochte Wasser gesetzt wurde, nach den früheren Bestimmungen etwa 12 p. C. Sauerstoff enthalten konnte (die Pflanzen wurden Abends gesammelt, hatten die Nacht hindurch auf dem Zimmer und bis zum Versuche im Dunkeln gestanden), so findet man, wenn man den cubischen Inhalt der Luftgänge kennt, leicht die Menge Stickstoff, die von vorn herein in den Pflanzen enthalten war.

Um den cubischen Inhalt der Luftgänge, so weit es hier nöthig war, zu bestimmen, sind die 8 Stämme, die zum ersten Schlussversuche dienten, in ausgekochtes Wasser, das unter einer Oelschicht erkaltete, gebracht, womit ein Kolben völlig angefüllt war. Der Kolben wurde mittelst eines Korkes geschlossen, durch den ein feines Rohr ging, das mit Wasser völlig gefüllt wurde und dessen anderes Ende mit Wasser gesperrt war. Nun erhitzte man das Wasser im Kolben 6 Stunden lang bis fast zum Sieden und trieb dadurch die Luft aus den Luftgängen aus. So erhielt man direct

6 Cub.-Centim. Gas.

Bei diesem Versuche ist klar, dass jedenfalls weniger Gas erhalten werden musste, als der Capacität der Luftgänge entspricht. Denn die 8 Pflanzen hatten ja 2 Tage lang nur Kohlensäure bekommen, daraus allerdings Sauerstoff erzeugt, aber von diesem schon vorher und beim Erhitzen einen Theil absorbirt, von der Kohlensäure bleibt ein Theil im Wasser gelöst zurück. Nichts desto weniger sind schon 6 Cub.-Centim. erhalten. Ueberdies zeigen schon die oben angeführten Erfahrungen an, dass nach so langer Behandlung mit Kohlensäure die Luftgänge sich mit Wasser füllen. Dieser Versuch sollte aber auch nur im Zusammenhange mit folgendem entscheiden:

Man füllte einen Kolben mit abgeschliffener Mündung ganz voll Wasser, und schob so viel Abends vom Teiche frisch geholter Pflanzen, nachdem sie auch eine Nacht gestanden hatten, (eine andere Abtheilung derselben Pflanzen wurde ausgedrückt; sie enthielten ein Gas, das aus 12 Sauerstoff und 88 Stickstoff bestand) hinein, dass, wenn man sie wieder langsam herauszog, gleichfalls genau 28 Cub.-Centim. Wasser zum Füllen des Kolbens

nöthig wurden. Man legte die Pflanzen, so nass sie waren, in ein Becherglas, das auf der Waage ins Gleichgewicht gebracht war, wog darin die nassen Pflanzen, trocknete sie vorsichtig und das Becherglas mit Fliesspapier völlig, wog wieder und bestimmte so das Gewicht und somit auch das Volum des den Pflanzen äusserlich anhaftenden Wassers. Dann trieb man durch Sieden wie beim vorigen Versuche das Gas aus, maass dieses und analysirte es schliesslich, um die Menge Stickstoff, die in den Pflanzen Platz hatte, direct zu finden. Es ist bei der Auswahl der Pflanzen Rücksicht genommen auf die 8 zum ersten Schlussversuche dienenden; man wählte wieder jüngere Pflanzen, die regelmässig beblättert waren, und deren Internodien in der Mitte 35 Millim. Länge, deren Stamm selbst 2 Millim. Durchmesser hatte. Die Gewichte sind:

Nasse Pflanzen	26,004 Grm.	
Abgetrocknete Pflanzen	17,254 „	
Anhängendes Wasser	8,75 Grm.	= 8,75 Cub.-Cent.

Die Zusammensetzung des Gases war:

Kohlensäure	8
Sauerstoff	2
Stickstoff	90
	100

Es hatten also diese Myriophyllum-Stämme 28—8,75 Cub.-Centim. cubischen Inhalt, den man in runder Zahl = 19 Cub.-Centim. zu nehmen hat. Durch Kochen gewann man nun 9 Cub.-Centim. Gas. Demnach macht die Capacität der Luftgänge die Hälfte vom Volum der Pflanze aus. Nun ist mit Gewissheit anzunehmen, dass man durch Kochen nicht alles Gas austreibt. Vergleicht man einfacher Weise die direct gefundene Menge Stickstoff oben, die nur 8,2 Cub.-Centim. ausmacht, so sieht man leicht ein, dass die untersuchten Pflanzen eine solche Menge einschliessen mussten, dass auch der Sauerstoffgehalt des Gases noch neben diesem Stickstoffe Platz hatte. Denn nimmt man an, dass die Pflanze in dem Momente, in dem sie zum Versuche genommen wurde, ein Gas von 12 p. C. Sauerstoff enthielt, so kommen zu obigen 8,2 Cub.-Centim. Stickgas noch 1,0 Cub.-Centim. Sauerstoff.

Ich zweifle nach diesen letzten Versuchen nicht mehr, dass es mir nächsten Sommer gelingen werde, ein gemessenes Volum

Kohlensäure der Pflanze darbieten, und die Quantitäten der Zersetzungsprodukte bestimmen zu können.

Versuche über Sparganium ramosum.

Diese Versuche wurden angestellt, um einige Zweifel zu beseitigen, welche bei den von meinem Bruder und mir im vor. Jahre angestellten Untersuchungen blieben.

I. Abtheilung. Ich behandelte zuerst die Frage: welchen Einfluss hat die Nacht und der Tag auf die Gase in den Luftgängen und Wurzelstöcken von Sparganium ramosum?

Es wurden zur Beantwortung dieser Frage Morgens früh, bevor die Pflanzen von der aufgehenden Sonne getroffen waren, zwischen 3 und 5 Uhr, und dann wieder, wenn die Sonne ausgewirkt hatte, Abends von 5 Uhr bis zur Dämmerung, die Gase gesammelt. Die einzelnen Bestimmungen sind folgende. A. bedeutet Abends, M. Morgens vor Sonnenaufgang. *Blätter* bezeichnet hier nur den Theil der Blätter über dem Wasserspiegel. *Schössling* bedeutet diejenigen im Schlamme kriechenden Ausläufer vom Wurzelknoten, die in eine conische nach dem Wasserspiegel gerichtete Spitze auslaufen; die Spitze weiss, das Uebrige braunschuppig. *Rhizom* im Grunde dasselbe, nur so, dass statt der Spitze bereits hier eine grosse Pflanze sich befindet, also die Wurzelstöcke zwischen zwei Pflanzen. Die Klammern bedeuten, dass das Blatt von einer der Pflanzen gewählt wurde, deren Rhizome man nahm. Die übrige Bezeichnung ist die der ersten Tabelle von Myriophyllum. Die Gase sind eben so gesammelt, wie im vorigen Sommer. Die Temperatur des Wassers schwankte zu der Zeit, wo diese Gase gesammelt wurden, zwischen 20 und 22° C.

Pflanzentheil.	August.	Tageszeit.	Himmel.	O : N
Blätter	6.	A.	Mehr. T. zuv. v. S.	21 : 79
Blätter ⎫	9.	M.	Tg. zuv. bew.	21 : 79
Rhizom ⎭	9.	M.	Tg. zuv. bew.	10 : 90
Blätter	10.	M.	Sonnenschein	21 : 79
Rhizom	10.	M.	Sonnenschein	11 : 89
Rhizom	10.	A.	Sonnenschein	13 : 87

Pflanzentheil.	August.	Tageszeit.	Himmel.	O : N
Blätter	10.	A.	Sonnenschein	21 : 79
Blätter	12.	M.	Seit Nacht	21 : 79
Rhizom	12.	M.	regnig	11 : 89
Blätter	13.	M.	Seit früh	21 : 79
Rhizom	13.	M.	und	11 : 89
Blätter	13.	A.	Tg. zuv.	21 : 79
Rhizom	13.	A.	seit Mittag	13 : 87
Schössling	13.	A.	v. S.	13 : 87
Schössling	14.	M.	Bewölkt	11 : 89
Rhizom	14.	M.	Bewölkt	12 : 88
Blätter	16.	A.	Bew. und	21 : 79
Schössling	16.	A.	regnig	12 : 88
Schössling	17.	A.	Seit früh	15 : 85
Rhizom	17.	A.	v. S.	13 : 87
Rhizom	18.	A.	v. S.	13 : 87
Schössling	18.	A.	v. S.	13 : 87
Blätter	18.	A.	v. S.	21 : 79
Ein grüner Schössling	18.	A.	v. S.	19 : 81
Rhizom	19.	M.	Seit 3 Tagen	12 : 88
Schössling	19.	M.	vorher	12 : 89
Schössling	19.	M.	vollster	13 : 87
Blätter	22.	M.	Sonnenschein	21 : 79

Schluss. Bei dem schönen Wetter dieses Sommers, wo die Wirkung von Tag und Nacht in einem schärferen Gegensatze stand, als im vorigen Sommer, scheint es, liegt Abends nach der Wirkung der Sonne der Sauerstoffgehalt in Schösslingen und Rhizomen etwas höher, als früh am Morgen. Auch des Morgens scheint er, wenn mehrere warme, sonnenvolle Tage aufeinander folgen, ein wenig höher zu steigen, als an trüben Tagen. In einem einzigen Falle, wo ein Schössling durchaus eine grüne Farbe hatte, hielt das Gas an 19. p. C. Sauerstoff. Die Blätter gaben alle Gas zwischen 20,5 und 21,4, daher oben immer 21 geschrieben ist. In einem einzigen Falle hatten die Blätter 22 p. C. Sauerstoff. Dies ist der höchste Gehalt, den ich in zwei Sommern gefunden habe.

II. Abtheilung. Diese Versuche sollten zur Vervollständigung der im vorigem Jahre mit meinem Bruder gemeinschaftlich über das Verhalten der Kohlensäure im Inneren der Pflanzen angestellten Untersuchungen dienen.

Am 4. August stellte ich ein ausgewachsenes unbeschädigtes Exemplar von Sparganium ramosum, das vorsichtig aus dem Schlamme ausgehoben war, in ein hohes Cylinderglas voll Wasser. Das Wasser wurde völlig mit Kohlensäure gesättigt. Die Pflanze hat 6 vollständige Blätter. Ich steckte 5 Blätter in ein weites Glasrohr, das nun überhaupt nur noch 4—5 Mal so viel Volum Luft einschliesst, als das Volum der darin befindlichen Blätter ausmacht. Das Rohr ist oben luftdicht verschlossen. Aus der Mitte ging ein feines Gasleitungsrohr heraus, das hier mittels Kautschuk beweglich, unten umgebogen ist und hier unter den Wasserspiegel getaucht werden kann, wenn die Pflanze im Rohre von der Atmosphäre völlig abgeschlossen werden soll. Ueberdies ist bis in die Mitte des Rohres ein graduirtes Röhrchen, das ganz mit Wasser gefüllt ist, hinaufgeschoben, die Mündung mit einem Kork verschlossen, der Kork nach unten. Man kann mittels eines Bindfadens den Kork herausziehen, so dass das Wasser ausfliesst und das Röhrchen sich mit der Luft im Rohre füllt. Mittels eines zweiten Bindfadens kann das graduirte Röhrchen selbst im Rohre herunter unter den Wasserspiegel gezogen und so Luft mitten aus dem Rohre jederzeit geholt werden. Man leitet nun Kohlensäure durch das Rohr, bis etwa die Hälfte der Luft darin ausgetrieben ist, dann wird die Pflanze völlig von der Atmosphäre ausserhalb des Rohres abgeschlossen.

Neben dieser Pflanze, die ein Blatt ausserhalb des Rohres frei in der Atmosphäre hat, steht noch eine zweite gleich grosse mit ebenfalls 6 Blättern in demselben Glasgefässe. Von früh am 4. August bis Mittag voller Sonnenschein. Mittags den 5. Aug. werden die Blätter oben schwarz. Man analysirt nun

1) die Luft im Rohre, die die Pflanze umgiebt,

2) die Luft in den Blättern, die im Rohre steckten,

3) die Luft in den Blättern der zweiten Pflanzen, die frei in die Atmosphäre ragen, deren Wurzel und unterer Stamm aber 1 Fuss tief in demselben kohlensauren Wasser stehen, worin die erste Pflanze steht.

Die Zusammensetzung dieser Gase ist:

	I.	Nach Abzug der Kohlensäure.	II.	Nach Abzug der Kohlensäure.	III.	Nach Abzug d. Kohlensäure.
Kohlensäure	2,0	—	0,7	—	0,5	—
Sauerstoff	3,0	30 Vol.	2,0	18 Vol.	16,0	20 Vol.
Stickstoff	7,0	70 „	9,0	82 „	63,5	80 „
	12,0	100	11,7	100	80,0	100

Schluss. Man sieht hieraus, dass im Laufe von 2 Tagen bei Einwirkung von warmem, vollen Sonnenschein die Luft ausserhalb der Pflanze sauerstoffreicher geworden ist, während im Inneren der Sauerstoffgehalt unmerklich oder gar nicht stieg.

Am 5. August wiederholt man den Versuch mit einer neuen Pflanze. Bis zum 10. August wird täglich oftmals Kohlensäure durch das Wasser geleitet, worin die Wurzel der Pflanze steht; dann und wann leitet man auch etwas Kohlensäure in das Rohr. Am 10. August, bis zu welchem Tage die Pflanze fast ununterbrochen vollen Sonnenschein hatte, wird früh Morgens 1) ein Quantum Gas aus dem Rohre durch Kohlensäure ausgetrieben und nun nochmals Mittags nach dem Einleiten dieser Kohlensäure, und nachdem die Pflanze wieder vollen Sonnenschein bis Mittag hatte, 2) ein Quantum Luft aus dem Rohre zur Untersuchung genommen. Die Luft, welche also die Pflanze am 10. August umgab, bestand nach Entfernung der Kohlensäure durch Kali aus:

	I.	II.
Sauerstoff	34	33
Stickstoff	66	67
	100	100

Man wusste demnach, dass die Pflanze in einer kohlensäurereichen Luft stand, dass der Sauerstoffgehalt in Bezug auf den Stickstoff aber in einem grösseren geraden Verhältnisse stand, als in der atmosphärischen Luft, und liess die Pflanze nun bis Mittags 1 Uhr am 15. August stehen. Nun zieht man mittels des graduirten Röhrchens

1) Luft aus der Mitte des Rohres,

2) zerschneidet man die von dieser Luft im Rohre umgebenen Blätter unter Wasser und presst das Gas aus. Dieses letztere enthält sehr wenig, nur noch Spuren Kohlensäure. Nach Entfernung der Kohlensäure durch Kali bestehen die Gase in:

	I.	II.
Sauerstoff	30	25
Stickstoff	70	75
	100	100

Schluss. In 10 Tagen ist also der Sauerstoff in der Pflanze, wenn ihre Wurzel in Wasser steht, das mit Kohlensäure gesättigt ist, und die Blätter von einer mit Kohlensäure beladenen Luft umgeben sind, erhöht.

Am 19. Aug. wird Abends eine dritte Pflanze in ein Gefäss mit Wasser gebracht, das Wasser während der Nacht mit Kohlensäure gesättigt. Am 20. August hat sie von früh bis Mittag vollen Sonnenschein bei starkem Winde. Die Pflanze steht bei diesem Versuche nicht in dem Rohre, sondern frei in der Luft. Durch das Wasser aber wird von früh an bis Mittag der Gasstrom von Kohlensäure hindurch geleitet, indem man den Entwickelungsapparat ununterbrochen im Gange lässt. Der Wind weht so stark bei reinem blauen Himmel, dass die Blätter von aussen wohl kaum eine kohlensäurereiche Atmosphäre geniessen. Von Mittag an steht die Pflanze bei weissen Wolken am Himmel noch bis nach 4 Uhr, dann wird sie unter Wasser zerschnitten und ihr Gasinhalt untersucht. Man sammelt 1) das Gas aus den in dem kohlensauren Wasser untergetaucht gewesenen Blattstücken, und 2) das Gas aus den oberen darüber in der Luft befindlich gewesenen Blattstücken für sich. Von jedem Gase, jedesmal 5—6 Cub.-Centim., sind zwei Bestimmungen gemacht, die ganz genau übereinstimmen. Beide enthalten Kohlensäure. Nach deren Entfernung durch Kali besteht das Gas aus:

	I.		II.	
Sauerstoff	21	21	21	21
Stickstoff	79	79	79	79

Schluss aus diesen Versuchen zusammen. Die Kohlensäure, die im Inneren der Luftgänge von Sparganium sich befindet, wird im Laufe eines sonnenvollen Tages, während in derselben Zeit auch die Luft aussen um die Blätter sauerstoffreicher wird, nicht so weit zersetzt, dass der Sauerstoffgehalt im Inneren das diesen Blättern ein für allemal in der Natur zukommende Verhältniss von O : N = 21 : 79 überschreitet. Bleibt aber aber die Pflanze aussen in einem geschlossenen Raume anhaltend in sauerstoffreicher und kohlensäurereicher Atmosphäre, so

dringt diese wenig binnen 2 Tagen vollen Sonnenscheins,* aber binnen 8—14 Tagen von Aussen ein, und der Sauerstoffgehalt wird im Verhältnisse zum Stickstoffe grösser. Man vergleiche hiermit den Versuch S. 10, No. 9, woselbst das Resultat ebenso ausfiel.

Ueber die Bedeutung einiger Organe der Wasserpflanzen.

Hydrocharis morsus ranae schwimmt frei im Wasser, ist nicht am Boden angeheftet. Sie führt unten unter Wasser lange stielrunde Wurzeln, die dicht mit einem Filze bedeckt sind. Diese befilzten Organe saugen die in Wasser gelöste Luft ein. Setzt man die Pflanze in Wasser, das mit Kohlensäure gesättigt ist, und schneidet man die befilzten Organe durch, so tritt aus dem Inneren fortwährend Bläschen für Bläschen aus, doch langsamer als bei Myriophyllum-Stämmen, weil die Menge der einsaugenden Organe hier geringer ist. Die schwimmenden Blätter haben oben Spaltöffnungen. Steckt man die ganze Pflanze unter eine völlig mit solchem Wasser gefüllte Glocke, so findet man die sich darüber ansammelnde Luft sauerstoffreich. Nach dem Schütteln mit Kalilauge bestand sie aus:

Sauerstoff	50
Stickstoff	50

Trapa natans hat eine Elle lang unter den schwimmenden Blättern einen nackten Stiel, dann wird er dicht filzig. Der Filz ist von Natur grün. Ich hatte ein Exemplar, wo derselbe meist schwarz war. Der Stamm der Pflanze wurde über dem Filze in kohlensaurem Wasser abgeschnitten. Es trat kein Gas von dem den Blättern zugehörigen Stammstücke aus. Dagegen entwickelt der Schnitt, der dem befilzten Stammstücke angehörte, einen ganzen Tag mit Myriophyllum in demselben Fenster stehend, eben so schnell als dieses Gas.

Man sieht hieraus, dass der Filz an Wasserpflanzen die Function hat, die in Wasser gelöste Luft einzusaugen; auch scheint das weitere Verhalten des eingesogenen Gases dasselbe zu sein, wie bei Myriophyllum. Schon im vorigen Jahre zeigten mein Bruder und ich, dass dagegen das Gas in den zur Blüthezeit angeschwollenen Blattstielen atmosphärische Luft ist.

Nymphaea alba und ***Nuphar luteum*** haben unbefilzte Blattstiele und grüne Stämme. Rollt man die Blätter mit 3—4 Zoll weit vom Blatte abgeschnittenen Blattstielen unter Wasser zusammen und drückt sie aus, so bekommt man aus wenigen Blättern 8—10 Cub.-Centim. Gas. Ich habe dieses Tags, Abends auf dem Teiche und Nachts in einem grossen Glase, worin sie Abends mit demselben Teichwasser nach Haus genommen wurden, gesammelt und bestimmt. Die Blätter haben Spaltöffnungen. Das Gas bestand

		O : N
Morgens	8—10 Uhr	21 : 79
Morgens	12—1 Uhr	21 : 79
Abends	5—8 Uhr	21 : 79
Nachts	12—2 Uhr	21 : 79

d. h. stets aus atmosphärischer Luft. Demnach verhalten sich unbefilzte Wasserpflanzen mit Spaltöffnungen wie Landpflanzen und die Blätter über dem Wasserspiegel tragende Wasserpflanzen.

Dieses steht im Einklange mit der Annahme, dass die Spaltöffnungen Organe sind, welche geradezu Luft einsaugen.

Es sei hier noch bemerkt, dass Kryptogamen, Flechten und Moose ebenfalls ein sauerstoffreiches Gas ausgeben, wenn sie sich in kohlensaurem Wasser befinden. *Parmelia saxicola*, auf einem Stücke Sandstein gewachsen, gab 8 Tage hinter einander, indem man sie Abends aus dem Wasser nahm und Nachts an der Luft liegen liess, ein Gas, das im Monate August zwischen 45—50 p. C. Sauerstoff und 55—50 p. C. Stickstoff enthielt. Auch hier sieht man also stets eine beträchtliche Menge Stickgas mit dem Sauerstoffe auftreten.

Ueber die Absorption des Stickstoffs durch die Pflanzen.

In neuester Zeit haben sich einige Chemiker dafür ausgesprochen, dass der atmosphärische Stickstoff von den Pflanzen assimilirt werde.

De Saussure hat über das Verhalten des Stickstoffs schon sehr wichtige Beobachtungen gemacht. Nach den bekannten Versuchen mit dem Cactus sagt de Saussure: es

müsse unter Umständen die Pflanze Stickstoff ausathmen, der durch Zersetzung der Pflanze entstehe. Er meint anderen Orts, dass, da die Menge des eingeathmeten Sauerstoffs in seinen Versuchen der Menge von verschwundener Kohlensäure nicht gleich war, das Volum der ganzen Luft aber, worin Pflanzen athmen, sich nicht änderte, der fehlende Sauerstoff durch Stickstoff ersetzt sei. De Saussure hat ferner schon zur Genüge dargethan, dass die Pflanzen Sauerstoff in ihr Inneres aufnehmen, wiewohl sie denselben nach dem Verschlucken von Kohlensäure auch wieder ausgeben. Er fand, dass das Volum von im Dunkeln verschwundenem Sauerstoff im Lichte allmählig durch wiederausgeschiedenen sich herstellte.

Bei Schösslingen von *Typha latifolia* konnte ich die quantitativen Relationen, die de Saussure an anderen Pflanzen beobachtete, und deren Richtigkeit ich in diesen Fällen nicht in Zweifel ziehe, nicht bestätigen. Allerdings habe ich oftmals solche Wiederherstellung bei Typha-Schösslingen in einem abgeschlossenen Raume atmosphärischer Luft gesehen, doch nur dann, wenn das absorbirte Quantum gering war. Das wiederausgeschiedene Luftquantum mit Einschluss des nach Verschlucken der Kohlensäure von gewöhnlichem Brunnenwasser ausgeschiedenen Sauerstoffes war dann unmerklich anders, als das verschluckte, und ich habe geglaubt, dass die scheinbare Wiederherstellung hier nur darauf beruhe, dass die Veränderungen unter solchen Umständen überhaupt zu gering sind, um merklich zu werden; wenigstens bin ich der Meinung, dass solche Umstände dem Beobachter wenig günstig sind. Dabei glaube ich ferner, dass es für Gemische von Sauerstoff, Stickstoff und Kohlensäure ein bestimmtes geben kann, nach dessen Einathmen die Pflanze das ursprüngliche Volum wiederherstellt, und für viele Pflanzen mag dieses Verhältniss eben die Atmosphäre sein.

Ganz anders verhielt es sich aber für Schösslinge von *Typha latifolia* in Gemischen von Sauerstoff und Stickstoff in anderen Verhältnissen als 21 : 79 und wenig Kohlensäure. Während diese, vor Sonnenstrahlen geschützt, von atmosphärischer Luft in mehreren Tagen nur sehr wenig absorbirten, verschluckten die Blätter derselben sauerstoffreichere Gemische ganz vollständig. Ich habe die Grenze, bis zu welcher diese Gemische herabsteigen, noch nicht völlig sicher bestimmt, allein es liegt in der Nähe

der Mischung der in Wasser gelösten Luft. Sobald Luft über 33 p. C. Sauerstoff enthält, wird sie vollständig von Typha verschluckt.

Ein 9 Zoll langer Schössling stand von Nachmittags 3 Uhr bis zum anderen Morgen unter einem Tische. Von zwei zu zwei Stunden konnte man die Abnahme eines Gemisches von 40 Sauerstoff und 60 Stickstoff deutlich wahrnehmen, und bis zum anderen Morgen hatte er aus einem Glasrohre von gleicher Länge das ganze Gas, etwa sein 3—4faches Volum, vollständig eingesogen. Die Blätter, so lange nur die Spitzen 2 Linien tief über den Wasserspiegel in das Gas reichten, sogen dasselbe bis auf eine linsengrosse Blase ein. Ich habe in diesem Sommer mehrmals das von Myriophyllum fabricirte Gas in solcher Weise von Typha-Schösslingen verschlucken lassen.

Im vorigen Sommer habe ich ferner gesehen, dass das Gas, welches aus dem Centrum von 6—8 Zoll langen Schösslingen in linsengrossen Blasen in der Sonne und in mit Kohlensäure gesättigtem Wasser austrat, wenn es hier durch die Wirkung der grünen Blätter im Laufe mehrerer Tage im Sonnenlichte sauerstoffreich geworden war, von den obersten Blattflächen und Blattspitzen Nachts vollständig wieder eingesogen wurde. Der Ort, wo es sich aus dem Schösslinge vorher entwickelt hatte, ist die Tiefe des Spaltes zwischen den Basen der beiden innersten jungen Blätter. Während des Verschluckens ist nirgends Gas in Bläschen ausgetreten.

Ich will hier noch des merkwürdigen Umstandes erwähnen, dass ich im Laufe dieses Sommers an Typha von demselben Standorte, von dem sie vorigen Sommer zu den Versuchen geholt wurde, kein Wurzelgas habe sich ausscheiden sehen, während mein Bruder und ich im vorigen Sommer mehrere Bestimmungen damit vornahmen.

Bis in den Spätherbst waren alle Stämme (Blattbündel) bis 1 Fuss hoch über der Wurzel schneeweiss; so blieben auch die innersten jungen Blätter, wenn man die Stämme nicht weit über der Wurzel durchschnitt; sie schoben sich einige Linien hervor und kamen nicht weiter. Alle Schösslinge waren bis dahin ebenfalls weiss, und bis zu Anfang September hatte ich nur 6 Schösslinge in Gläsern ziehen können, die grasartig schmächtig blieben und nicht den bläulichen Reif bekamen, den sie voriges Jahr in

frühester Jugend oft schon annahmen. Das Erscheinen des Gases an den Wurzeln muss daher mit einer kräftigen Entwickelung der Schösslinge in einem noch zu ermittelnden Zusammenhange stehen. Erst im Januar und Februar dieses Jahres fingen die Schösslinge der Typha in geheitzten Zimmern an, sich kräftig zu entwickeln, und ich habe nach dieser Zeit wieder einige Versuche anstellen können.

Da bei dem Verschlucken von Gasen, die über 33 p. C. Sauerstoff enthalten, kein Gas in Bläschen austritt, so bleiben nur zwei Fälle übrig, in welchen das Verschwinden möglich ist. Entweder wird der Stickstoff in solchem Falle assimilirt, oder das Gemisch verschwindet, weil es ein lösliches ist, und geht in das Wasser über.

Bei allen vorigen Versuchen bot sich niemals die Gelegenheit dar, einen Fall zu beobachten, der die Annahme der directen Assimilation rechtfertigte. Indessen ist vielleicht der Umstand beachtenswerth, dass die in Wasser gelöste Luft dasselbe Verhältniss von Stickstoff und Sauerstoff den Pflanzen bietet, wie es das Stickstoffoxydul enthält, insofern dieses als salpetersaures Ammoniak minus Wasser angesehen werden kann. Nimmt man nach Dobereiner die Zusammensetzung der in Wasser gelösten Luft als bestehend in

Sauerstoff	33,3
Stickstoff	66,7
	100,0

so macht dieses 2 Maas Stickstoff auf 1 Maas Sauerstoff; die Formel NO fordert dasselbe.

Die Thatsache, dass Ammoniaksalze, besonders das kohlensaure, phosphorsaure und salpetersaure, nicht allein als stickstoffhaltiges Material den Pflanzen dienen, sondern dass bei ihrem Vorhandensein im Dünger auch die kohlenstoffhaltigen Materien, die organische Masse der Pflanzen überhaupt zunimmt, hat sich durch alle agriculturchemischen Versuche der neuesten Zeit bestätigt und scheint mir die Annahme einer weiteren Bedeutung der Ammoniaksalze für die Vegetation zu unterstützen. Allerdings giebt es Pilze, wie Schimmelpilze, Sphaeria, manche Arten der Gattung Polyporus etc., und besonders Uredo, Aecidium, bei denen es klar ist, dass sie von Nahrungsstoffen leben, die andere Pflanzen ihnen vorbereiten, weil sie im Inneren eines sonst ge-

sunden Gewebes sich bilden und dann hervorbrechen; aber die zahlreichen Pilze, wozu u. a. Rhizomorpha gehört, die auf faulenden Organismen leben, bekommen Zersetzungsprodukte von Pflanzen zur Nahrung. Bedenkt man nun, dass zur Erzeugung der Pflanzengewebe die sogenannten Kohlehydrate nebst geringeren Mengen stickstoffhaltiger Materien herbeigeschafft werden müssen, dass Kohlensäure und Ammoniak die Endresultate organischer Zersetzungen sind, dass die grünen Pflanzentheile mit dem Endproducte Kohlensäure wieder beginnen, um solche Materien zu erzeugen, die meist wieder in Kohlensäure sich auflösen: so sei es mir erlaubt, hier die Ansicht auszusprechen, dass zweifach oder mehrfach kohlensaures Ammoniak vielleicht eine allgemeine pflanzenernährende Rolle, allein oder neben dem Processe der Zersetzung von Kohlensäure, in folgender Weise zu spielen im Stande sein könne.

Man hat nämlich: $NH_4O, HO + 2\ CO_2 =$
$= NC_2H_3O_4 + 2\ HO.$

Subtrahirt man $C_2H_2O_2$ als ein sogenanntes Kohlehydrat,
so bleiben $N\ H\ O_2$.

Diese letzteren Elemente können 1) sein $NO + HO$; allein 2) ebenso gut $N + O + HO$. In diesem zweiten Falle würden sie Wasser und ein Gemisch von 2 Maas Stickgas auf 1 Maas Sauerstoff geben, das in Wasser löslich ist. Ferner ist aber zu bedenken, dass NO im ersten Falle auch leicht als salpetersaures Ammoniak auftreten kann, von dem wir schon wissen, dass es eins der Hauptdüngemittel der Pflanzen ist. Denn es ist

NH_4O, NO_5 salpeters. Ammoniak $= 2NO + 4HO.$

Letztere Formeln drücken die Zersetzungsprodukte vom erhitzten salpetersauren Ammoniak aus. Sollte NO im Ausscheidungsmomente nicht ebenso gut wie Kohlenstoff im Ausscheidungsmomente Wasser aufnehmen und so salpetersaures Ammoniak bilden, das dann, in Berührung mit faulenden Pflanzenstoffen, diese zu Kohlensäure oxydirt und sich dadurch selbst nach Verlust seines Sauerstoffes wieder in kohlensaures Ammoniak verwandelt? Eine solche Reduction des salpetersauren Ammoniaks durch humusartige Substanzen ist bekannt; vielleicht ist sie eine der Bedingungen, die der Humus erfüllt, und wodurch er sich zu einem nützlichen Bestandtheile des Bodens macht. Das nothwendige Vorhandensein von organischen Stoffen, die zur Reduction

dienen können, ist aber eine Bedingung, die wir im Wachsthume der Pilze stets erfüllt sehen; ihr Gedeihen ist an die chemische Zersetzung von organischen Materien gebunden. Hierdurch würde das kohlensaure Ammoniak als Ueberträger erscheinen und so die Beobachtung, dass die Ammoniaksalze als Dünger auch die Vermehrung der kohlenstoffhaltigen Substanz befördern, leicht erklärlich werden. Eben so mannichfaltig, wie stickstoffhaltige Substanzen im Pflanzenreiche vorkommen, können die stickstoffhaltigen Gruppen ferner aus den einfachen Gruppen

NO, NO_2, NH, CH_2, ferner $C_{2n}\,H_{2n}\,NH_3$ etc.

abgeleitet werden. Sollte nicht ein Process der Art in den vom Lichte abgeschlossenen Pflanzentheilen, den Wurzeln, bei ungestörtem Vorgange der Zersetzung der Kohlensäure in den grünen Theilen vor sich gehen?

Ich kann nicht umhin, hier noch auszusprechen, dass man zur Erklärung der Thatsache, dass Pflanzen bei Abschluss allen Ammoniaks ihre stickstoffhaltigen Materien vermehren, wenn diese als zuverlässig angesehen werden soll, unabweislich dahin verwiesen wird, auf andere Stickstoffquellen, als die des atmosphärischen freien Stickstoffes, zu denken. Gewiss ist es wahrscheinlicher, dass aus NO ein stickstoffhaltiger Körper sich bildet, als aus freiem Stickstoffe. Indessen giebt es noch einen anderen Punkt, den man hier in Erwägung ziehen muss. Möglich wäre es nämlich auch, dass der elektrisirte Sauerstoff auch nach dem Zusammentreffen mit der Feuchtigkeit der Blätter und des Bodens, worin man die Pflanzen zog, Salpetersäure und Ammoniak bei Berührung mit atmosphärischem Stickstoffe und Wasser erzeugte. Man hat bei den betreffenden Versuchen wohl das Ammoniak, aber nicht den ozonisirten Sauerstoff abgehalten.

Ist es aber an der Zeit, zu ermitteln, ob nicht die Atmosphärilien ausser freiem Stickstoffe noch andere stickstoffhaltige Verbindungen enthalten, die in den bis jetzt angestellten Versuchen übersehen sein konnten, so ist es nothwendig, auf das Ozon und das Stickstoffoxydul besonders die Aufmerksamkeit zu richten und zunächst zu beweisen, ob NO von den Pflanzen assimilirt wird, oder nicht. Ebenso ist noch zu ermitteln, ob der elektrisirte Sauerstoff nicht in genügender Menge in der Atmosphäre vorhanden ist, eine hinreichende Menge von Stickstoff innerhalb der Pflanzen oder im Boden zur Verbindung zu bestimmen. Was

das Vorkommen von Stickstoffoxydul betrifft, so kann man sich leicht überzeugen, dass es in der Atmosphäre und in der im Wasser gelösten Luft vorkommen muss, wenn es darin auch noch nicht nachgewiesen ist. Denn es ist bekannt, dass die höheren Oxydationsstufen des Stickstoffes bei grosser Verdünnung, mit Metallen, Schwefelwasserstoff, Schwefelmetallen Stickoxydul liefern. Beim Zusammentreffen von salpetersauren Salzen im Boden mit Säuren, die im Humus wirklich entstehen, wird demnach die Salpetersäure überall, wo sie mit Schwefelwasserstoff, Schwefeleisen, wie es sich im Schlamme der Wasser überall findet, zusammentrifft, auch Stickoxydul bilden müssen.

Somit müssen die Gase, die im Wasser aufsteigen, auch Stickoxydul enthalten.

Geht man zur Atmosphäre über, so wissen wir jetzt mit Bestimmtheit, dass salpetersaures Ammoniak stets in der Luft vorhanden ist, und Barral hat bereits begonnen, dieses quantitativ zu bestimmen. Daraus folgt aber nothwendig, dass mit jedem Blitze auch Stickstoffoxydul in der Atmosphäre sich bildet. Es kann daher kein Zweifel über die Gegenwart des Stickstoffoxyduls in der Atmosphäre sein, und so bleibt nur noch zu ermitteln, ob es assimilirbar ist, da doch salpetersaures Ammoniak in Pflanzen assimilirt wird.

Ich habe seit dem 1. Jan. dieses Jahres, um über die vermuthete Assimilation des Stickstoffoxyduls Aufschluss zu erhalten, in folgender Weise Versuche angestellt:

An 3—4 Fuss lange und 1—2 Zoll weite Glasröhren, die unten zugeschmolzen sind, ist unten ein enges Glasrohr angeschmolzen, und dem weiten entlang aufwärts, endlich rechtwinklig abgebogen. Ein Schössling der Typha latifolia befindet sich mit Wasser aufrecht im weiten Rohre. Dieses wird oben vor der Lampe fein ausgezogen. Nun wird durch das angelöthete Rohr Stickstoffoxydul eingeleitet, bis die Luft ausgetrieben ist, dann werden die beiden offenen Enden des Apparats zugeschmolzen oder mit Siegellack verschlossen. In einigen anderen Apparaten befindet sich der Schössling in einem gewogenen Rohre, dessen unteres feinausgezogenes Ende mittelst eines versiegelten Korkes in Glasgefässe hineinreicht, die mit Stickoxydulgas und Gemischen der Gase, die bei den oben beschriebenen Versuchen dienten, gefüllt sind: das obere Ende des gewogenen Rohres ist zuge-

schmolzen. Von Zeit zu Zeit werden diese Röhren gewogen. Es ist bei dem ersten Apparate leicht wahrzunehmen, ob Gas verschwindet oder hinzukommt, da der Wasserstand in den beiden Glasröhren desselben sich dadurch ändern muss, und am Schlusse des Versuchs beim Aufbrechen des Endes einer der Röhren Gas heraustreten oder Wasser hineindringen muss, wenn eine Veränderung des Volums stattfindet. Auch bei dem zweiten Apparate sind solche Vorrichtungen angebracht, wodurch eine etwaige Veränderung des Volums erkannt werden kann.

Bis jetzt (Mitte März) hat sich in diesen Versuchen mit reinem Sauerstoff, im Einklange mit allen bekannten Thatsachen, schon entschieden herausgestellt, dass er in beträchtlicher Menge in der Pflanze gebunden wird. Das Oxydationsprodukt ertheilt den Pflanzen hier eine stark rothe Farbe. Was die übrigen Gase anbetrifft, so wuchsen in Stickstoffoxydul bereits einige Schösslinge mit kräftig grüner Farbe von $1^1/_2$ Decimeter auf 4 und 5 Decimeter. Man sieht in diesen Apparaten schon deutlich, dass das Stickstoffoxydulgas in der Pflanze circulirt, denn es treten aus der in Wasser untergetauchten Basis der Schösslinge besonders bei Tage, aber auch bei Nacht ununterbrochen Gasperlen hervor, die sich zu mehr oder weniger grossen Blasen ansammeln und dann wieder in den Gasraum der Apparate aufsteigen. Bei allen in reinem Stickstoffoxydul angestellten Versuchen lässt sich bis jetzt erkennen, dass das Volum des Gases etwas zunimmt.

In verschiedenen Gemischen von Stickstoffoxydul mit Sauerstoff, Wasserstoff, Kohlensäure, Kohlenoxyd, ölbildendem Gas, Sumpfgas, verhalten sich die Schösslinge bis jetzt nicht gleich.

Am 20. Februar öffnete ich zuerst 3 der beschriebenen Apparate, indem die Spitze der fein ausgezogenen Röhrchen unter Wasser abgebrochen und das Gas mittelst Wasserdruck aus dem Apparate ausgetrieben wurde, worauf ich die Gase analysirte. Die Pflanzen der drei geöffneten Röhren sind folgendermassen behandelt:

1) Eine 4 Decimeter hohe, in der Stube gezogene Typha latifolia, von schmächtigem Wuchse, die in den letzten Wochen an der Luft nicht mehr fortwuchs, sondern aus Mangel an Nahrung in dem Wasser, worin sie gezogen war, verkümmert zu sein schien, wurde in den ersten Tagen des Januars mit Stick-

stoffoxydul zusammen eingeschlossen. Die Pflanze tauchte in dem Wasser, das in das Rohr gegossen wurde, zur Hälfte unter.

2) Ein Schössling mit noch nicht aufgebrochenen Blättern, nur an der Spitze grün, von 1 Decimeter Länge, wurde zu derselben Zeit mit einem Gemische von gleichen Vol. Kohlensäure und Stickstoffoxydul ebenso eingeschlossen. Dieser Schössling schwamm mit der Basis auf dem Wasser, das in das Rohr gegossen wurde.

3) Ein Schössling von 2 Decimeter Länge wurde mit so viel Wasser im Apparate übergossen, dass er ganz davon bedeckt war. Die Basis desselben war in dem Rohre festgeklemmt, so dass das Pflänzchen sich nicht erheben konnte. Der Raum über dem Wasser war mit Stickstoffoxydul angefüllt. Dieser letzte Apparat blieb 14 Tage lang in einem dunklen Schranke eingeschlossen stehen.

Der Schössling Nr. 3 nahm im Dunklen ein krankes Ansehen an, und sah nach 14 Tagen wie in Verwesung begriffen aus. Der Apparat wurde nun an das Fenster gehängt. Binnen 8 Tagen wuchs die Pflanze über 2 Zoll in die Höhe, nahm oben bald ein gesundes Ansehen an, die Blätter sind jetzt dunkelgrün und bereits über 2 Decimeter hoch emporgewachsen. Es wurden aus diesem Rohre 15,3 Cub.-Centim. Gas zur Untersuchung ausgetrieben, davon

				In 100 Vol.
absorbirte Kali	3,3	Kohlensäure	=	21,5
Kali und Gerbsäure	0,7	Sauerstoff	=	4,5
unabsorbirt blieben	11,3	Stickstoff	=	74,0
	15,3			100,0

Das Stickstoffoxydul war in diesem Apparate, wie bei allen anderen, wo es allein angewendet wurde, so lange durch die eine ausgezogene Spitze hineingeleitet, bis vor der anderen ein glimmender Spahn sich entzündete. In dem unabsorbirt gebliebenen Gase erlosch aber ein glimmender Spahn augenblicklich. Das Auftreten der Kohlensäure und des Sauerstoffs lässt keinen Zweifel darüber, *dass das Stickstoffoxydul zersetzt worden ist.*

Der Schössling Nr. 2 war in derselben Zeit nur einige Millimeter weiter gewachsen, sah indessen nicht ungesund aus, die grüne Spitze hatte sich etwas herausgeschoben. Die Menge der Kohlensäure war hier offenbar zu gross gewesen. Zur Untersuchung dienten 10,0 Cub.-Centim. Gas. Nach Entfernung der Kohlensäure

absorbirten Kali und Gerbsäure } 1,7 Sauerstoff.

Die grüne Pflanze Nr. 1 lieferte ein Gas, von dem Kali und Gerbsäure zusammen ein Drittel absorbirten. In dem Reste war aber noch so viel Stickstoffoxydul, dass ein glimmender Spahn sich entzündete.

Um die Qualität des aus der Zersetzung des Stickstoffoxydes hervorgehenden Gasgemenges besser zu bestimmen, führte ich die folgende Untersuchung quantitativ aus. Die Methode der Untersuchung, die ich einschlug, würde zwar, als quantitative betrachtet, nur als eine approximative angesehen werden können, weil nämlich das Stickstoffoxydul und die Kohlensäure in Wasser löslich sind, allein es handelt sich hier zunächst offenbar nur darum, nachzuweisen dass gegen die Zersetzung des Stickstoffoxydulgases kein Zweifel erhoben werden kann. Ich glaube solchen Zweifeln mit folgenden Thatsachen vollkommen entgegentreten zu können:

Etwa 8 Tage nach der Anstellung der eben beschriebenen Versuche entleerte ich den ganzen Apparat, worin der Schössling No. 3 vegetirte, und machte von demselben Gase, dessen Analyse schon unter No. 3 oben angegeben ist, noch 3 Analysen. Diese gaben:

	I.	II.	III.
Kohlensäure	23,9	23,0	23,3
Sauerstoff	4,1	4,1	4,3
Unabsorbirt	72,1	72,9	72,4
	100,0	100,0	100,0

Die Löslichkeit des Stickstoffoxyduls in conc. Kalilauge (2 Theile Kali und 1 Theil Wasser), besonders wenn von dieser nicht mehr als 2 Cub.-Centim. angewendet wurden, bedingt keinen grossen Fehler, der überdies bei reinem Stickstoffoxydul grösser zu sein scheint, als bei einem anderen Gase, das wenig Stickstoffoxydul beigemischt enthält. Mit unabsorbirt ist in vorstehender Analyse das Gas bezeichnet, das nach der Behandlung der Gase mit Kali und dann mit Kali und Gerbsäure zurückblieb. Von diesem Gase mischte ich ein Quantum mit reinem Sauerstoff im Eudiometer, und liess den Funken hindurchschlagen. Es trat keine Veränderung des Volums ein. Demnach ist kein *Wasserstoff*, kein *Kohlenwasserstoff* im Gase enthalten. Darauf mischte ich im Eudiometer 40 Vol. (Zehntelcubikcentimeter) Gas

mit 22 Vol. Sauerstoff = 62 Vol., dann liess ich noch 10 Wasserstoff dazutreten. Nach der Verpuffung blieben 60 Vol. übrig.

10 Vol. Wasserstoff hätten, wenn sie sich im Eudiometer mit Sauerstoff verbunden hätten, 15 Vol. Verlust geben müssen. Daraus geht hervor, dass das oben als unabsorbirt aufgeführte Gas Stickstoff mit noch einem Rückhalte von Stickstoffoxydul war, denn ein Maas Stickstoffoxydul verpufft mit 1 Maas Wasserstoff mit Hinterlassung von 1 Maas Stickgas. Es ergab sich also, dass das Gas, das ich untersuchte, ein Geringes weniger als 10 Vol. Stickstoffoxydul in 40 Vol. enthielt, da 10 + 2 Vol. verschwunden waren.

Zu den übrig gebliebenen 60 Vol. Gas liess man nun nochmals 14 Wasserstoff hinzutreten, und von Neuem den Funken hindurchschlagen. Nun blieben 52 Vol. übrig. Bei der ersten Verpuffung ist demnach alles Stickstoffoxydul zersetzt worden, denn hier beträgt der Verlust ziemlich genau so viel, als 14 Vol. Wasserstoff entspricht.

Nun lässt sich nach diesen Bestimmungen approximativ feststellen, dass das von Kali und Gerbsäure unabsorbirt gebliebene Gas in 40 Vol. noch ungefähr 10 Vol., d. i. 1 Viertel Stickstoffoxydul enthielt.

Von dem Stickstoffoxydul, womit die Pflanze eingeschlossen wurde, sind demnach ungefähr $^3/_4$ zersetzt worden, indem der Sauerstoff desselben organische Materie zu Kohlensäure, vielleicht auch zu Wasser oxydirte. Aus der Kohlensäure musste dann im Lichte wieder Sauerstoff frei werden. Von 100 Vol. Stickstoffoxydul sind also 75 Vol. zersetzt. Diese 75 Vol. enthalten $^{75}/_2 = 37{,}5$ Vol. Sauerstoff. Rechnet man in oben angeführten Analysen Kohlensäure + Sauerstoff zusammen, so bekommt man 27 Vol. Demnach sind noch etwa 10 Vol. Sauerstoff zu anderen Verbindungen als Kohlensäure verbraucht, mit einem Worte, es ist, wie überall, so auch hier, Sauerstoff direct absorbirt.

Nachdem durch diese Versuche nachgewiesen worden war, dass das Stickstoffoxydul wirklich in den Pflanzen zersetzt wird, mussten natürlich die folgenden Fragen gestellt werden:

1) Wird das Stickstoffoxydulgas durch den Fäulnissprocess der Pflanzen zersetzt, indem der Sauerstoff desselben den

Wasserstoff und Kohlenstoff in Zersetzung begriffener organischer Materien oxydirt?

2) Giebt das Stickstoffoxydulgas bei seiner Zersetzung nur seinen Sauerstoff ab, so dass der Stickstoff frei übrig bleibt, oder geht auch der Stickstoff, sei es, indem sich Ammoniak oder direkt stickstoffhaltige organische Materie erzeugt, mit den in der Pflanze schon vorhandenen Elementen, Kohlenstoff und Wasserstoff, Verbindungen ein?

3) Ist das Stickstoffoxydulgas fähig, sich mit Wasserstoff, Kohlenwasserstoffe und Kohlenstoff enthaltenden Salzen in der Weise zu verbinden, dass nicht ein Verwesungsprocess die erste Ursache einer Zersetzung des ersteren zu sein braucht, dass vielmehr Stickstoffoxydul mit jenen anderen Gasen, auch wenn sie von aussen zur Pflanze herzutreten, oder mit Salzen als wirkliches Nahrungsmittel angesehen werden kann, woraus die grüne Materie und die Zellensubstanz sich bilden?

Zur Beantwortung dieser Fragen habe ich in den Tagen vom 10. bis 15. März noch einige Röhren geöffnet, die in der Zeit vom 1. bis 14. Febr. mit dem im Folgenden näher beschriebenen Inhalte versehen und luftdicht verschlossen waren. Die Pflanzen hatten während dieser ganzen Zeit nur wenig directes Sonnenlicht, meist war das Wetter trübe.

Zu Frage 1. Es wurde ein Rohr, in welchem faulendes Buchenholz mit etwas Wasser, das bald stark gelbbraun gefärbt wurde, mit reinem Stickstoffoxydul eingeschlossen war, und ein zweites Rohr, worin frische Sägespähne von Tannenholz ebenso behandelt waren, geöffnet und untersucht. Die Röhre hatte etwa 4 Wochen bei meist trübem Wetter im Tageslichte am Fenster gestanden. Das Gas, das das faule Holz (Buchenholz) umgab, ursprünglich reines Stickstoffoxydul, bestand aus

Kohlensäure	22
Sauerstoff	5
Stickstoff und Stickstoffoxydul	73
	100

Das Stickstoffoxydul ist demnach fähig, faulende Holzsubstanz, humusartige Materie zu oxydiren. Dabei war das ursprüngliche Volum des ins Rohr gebrachten Stickstoffoxyduls etwas vermindert, was nur auf einer Verbindung des Stickstoffes dieses Gases

beruhen kann. Das Gas in dem zweiten Rohre über frischen Sägespähnen hatte sich in derselben Zeit sehr wenig verändert, ein glimmender Spahn entzündete sich darin noch.

Zu Frage 2 und 3. Ein Rohr, in welchem fast 1 Monat lang eine 7 Decimeter lange Typha latifolia mit einem Gemische von 4 Maas Wasserstoff und 1 Maas Stickstoffoxydul und 10 Cub.-Centim. Wasser eingeschlossen war, wurde geöffnet und das Gas auf Kohlensäure und Sauerstoff geprüft. Beim Oeffnen drangen sogleich 20 Cub.-Centim. Wasser ein. Hier hat also offenbar eine Verdichtung der Bestandtheile des Stickstoffoxyduls stattgefunden. Die Pflanze wuchs in diesem Gase anfangs etwas fort, die Lebhaftigkeit der Vegetation nahm aber von Woche zu Woche deutlich ab. Von dem Gase

absorbirte Kali	0,5
Kali und Gerbsäure	1,0
Rückstand	98,5
	100,0

Es ist bei der Verdichtung dieses Gasgemisches beachtenswerth, dass hier Kohlensäure wie Sauerstoff fehlen. Der Rückstand enthielt noch Wasserstoff und Stickstoffoxydul, denn er liess sich noch entzünden. Der Sauerstoffgehalt ist vielleicht noch geringer, als obige Zahl ihn angiebt, weil die absorbirende Lauge doch eine geringe Menge Stickstoffoxydul absorbirt. Man erkennt die Gegenwart des Sauerstoffs leicht, wenn man die Wand der graduirten Röhren durch Schütteln desselben mit der absorbirenden Lauge benetzt. So lange Sauerstoff zugegen ist, fliesst die Lauge mit rother Farbe an den Glaswänden hinunter, ist kein Sauerstoff zugegen, so ist die Farbe olivengrün, wenigstens durchaus nicht roth. Bei diesem Gase floss die Lauge gleich zu Anfang ohne jene Röthung.

In einem zweiten Rohre, worin eine 8 Decimeter hohe Typha mit Wasser und einem Gemische von aus essigsaurem Kali dargestelltem Sumpfgase und Stickstoffoxydul zu gleichen Theilen eingeschlossen war, war die Pflanze ganz ähnlich wie die vorige in der Vegetation continuirlich zurückgegangen. Sie war, als das Rohr geöffnet wurde, theilweise in Fäulniss begriffen. Von dem Gase

absorbirte Kali	0,5	Kohlensäure
Kali und Gerbsäure	0,5	Sauerstoff
Rückstand	99,0	

Der unabsorbirte Theil hatte alle Brennbarkeit verloren, und ein glimmender Spahn verlosch darin sogleich. Besonders hervorzuheben ist hier wiederum, dass beim Oeffnen des Rohres fast die Hälfte des ursprünglich mit Gas gefüllten Raumes mit eindringendem Wasser sich erfüllt, dass also auch hier beide Bestandtheile des Stickstoffoxyduls verdichtet wurden.

Sehr auffallend im Vergleiche mit den Pflanzen in den beiden eben beschriebenen Gasgemischen verhielten sich andere Pflanzen, die ich mit einem Gemische von 6 Maass Stickstoffoxydul und 1 Maas ölbildendem Gase (aus Weingeist bereitet) eingeschlossen hatte. Das ursprünglich hergestellte Gemisch verpuffte aus engen Probierröhrchen heftig und mit einem eigenthümlich schmetternden Geräusche.

In diesem Gemische entwickelten sich zwei Schösslinge von Typha vom noch nicht grünen Zustande aus, trieben frischgrüne Blätter; ein anderer, der bereits eine grüne Spitze hatte, als er eingeschlossen wurde, und eine bereits 8 Decimeter hohe Typha wuchsen darin so kräftig fort, ihr Grün entwickelte sich so dunkel, dass ich dieses Gemisch für assimilirbar durch Typha ansehen muss. Ein fünfter Schössling, der ganz klein eingeschlossen wurde, starb darin ab.

Ich öffnete vier Röhren, die alle mit demselben Gasgemische versehen waren. Beim Oeffnen aller vier Röhren zeigte sich das eingeschlossene Volum des Gases weder vermehrt noch vermindert. Das Gas von einem ursprünglich $2^1/_2$ Decim. langen und im Rohre 3 Decim. hoch gewordenen Schösslinge enthielt Kohlensäure und Sauerstoff.

Kali absorbirte	12	Kohlensäure
Kali und Gerbsäure	6	Sauerstoff
Rückstand	82	
	100	

Im Rückstande waren noch Stickstoffoxydul und ölbildendes Gas vorhanden, denn er liess sich noch entzünden, doch war die Heftigkeit der Verpuffung viel geringer, als bei dem ursprünglichen Gase.

Ein anderer Schössling, der noch keine Spur von Grün hatte, als er eingeschlossen wurde, trieb in der Zeit von 3 Wochen und in demselben Gemische von 1 Vol. ölbildendem Gase und 6 Vol. Stickstoffoxydul eine kräftige grüne Spitze von 1

Centim. Länge. Als ich das Rohr öffnete, trat eine geringe Menge Gas aus, so dass eine geringe Zunahme des Volums stattgefunden hatte. Von 100 Vol. Gas

absorbirte Kali 10 Vol. Kohlensäure
Kali und Gerbsäure 2 Vol.

Die 2 Vol. verschwanden durch Kali und Gerbsäure ohne rothe Färbung der Glaswände, demnach scheint keine Spur Sauerstoff gebildet zu sein, und diese 2 Vol. dürften absorbirtes Stickstoffoxydul gewesen sein. Nach dieser Behandlung zündete ich einen Theil des Gases in einem engen Rohre an, das Gas brennt mit blassblauer Farbe ohne Verpuffung von oben ruhig im Rohre hinunter, so dass der Zutritt der Luft das Brennen unterhielt; es muss also das Stickstoffoxydul zum grössten Theil verschwunden sein, da das Gas ursprünglich heftig explodirte.

Ein anderer Theil wurde über Quecksilber mittelst Kali getrocknet. Die mit dem Gemische von gleichen Theilen rauchender Schwefelsäure und wasserfreier Schwefelsäure getränkte Koakskugel absorbirte nichts, das Volum blieb unverändert.

Hiernach kann man unmöglich schliessen, dass das ölbildende Gas, mit Stickoxydul gemischt, indifferent in der Pflanzenernährung sei. Das rückständig gebliebene, mit blassblauer Farbe brennende Gas konnte ich bis jetzt nicht näher untersuchen; Gemische von viel ölbildendem Gase mit wenig Stickstoffoxydul brennen unter Absatz von Kohle, was hier nicht geschah; im umgekehrten Verhältnisse gemischt, explodiren die Gemische.

Das Gas aus dem Rohre von einem dritten Schösslinge zeigte dieselbe Veränderung, es verpuffte nicht mehr so lebhaft wie ursprünglich. Ein Theil des Gases wurde über Quecksilber aufgefangen, und nachdem es durch Kali ausgetrocknet und von Kohlensäure befreit war, mit dem Gemische von wasserfreier Schwefelsäure und rauchender Schwefelsäure auf einer Koakskugel behandelt, das eingeschlossene Volum Gas war unverändert geblieben.

Von 61 Cub.-Centim. Gas absorbirt die Schwefelsäure 12 Cub.-Centim.

Im Rückstande erlosch ein glimmender Spahn nicht, allein er entzündete sich auch nicht mehr. Könnte man sich auf das Resultat eines einzigen Versuchs verlassen, so wäre das Gemisch an Stickstoffoxydul ärmer oder an ölbildendem Gase relativ reicher

geworden, als es ursprünglich war. Das Gemisch ist also nicht in der Weise verändert, dass eins der beiden Gase von einem Theile des anderen völlig zersetzt wurde, denn gebildet sind Kohlensäure und Sauerstoff, aber der Rest enthält noch die beiden Componenten: ölbildendes Gas und Stickstoffoxydul unverändert. Offenbar ist eine längere Dauer des Versuchs nothwendig, um den Vorgang der Vegetation in diesem Gemische recht entschieden erkennen zu lassen. Bis jetzt war die Veränderung des Gases zu gering, als dass man aus der Vergleichung der ursprünglichen Mischung mit der veränderten einen sicheren Schluss ziehen könnte.

Am auffallendsten zeigte sich die günstige Einwirkung des Gemisches von 1 Maass ölbildendem Gase und 6 Maas Stickstoffoxydul bei der 8 Decim. hohen Typha. Diese wuchs bei fast fortwährend trübem Himmel in der letzten Zeit oft über 1 halben Zoll in einem Tage fort. Auch bei einem Schösslinge von 3 Decimeter trat eine so lebhafte Vegetation ein. Aber auch hier liessen sich neben Sauerstoff und Kohlensäure noch die beiden ursprünglich angewandten Gase nachweisen.

Die vierte der geöffneten Röhren enthielt den oben als fünften Schössling bezeichneten, der in dem Gasgemische abgestorben war. Das Gas, das aus dem Röhrchen ausgetrieben war, liess sich gar nicht mehr anzünden und ein glimmender Spahn brannte darin auch nicht mehr fort. Hier muss also eine sehr wesentliche Umsetzung unter den Gasen stattgefunden haben.

Endlich öffnete ich noch ein Rohr, in welchem ein 5 Decimeter hoher Schössling reines Stickstoffoxydul bekommen hatte, während er $^2/_3$ im Wasser untergetaucht war. In diesem Wasser war etwas zweifach oxalsaures Kali aufgelöst worden. Hier hatte sich das Gas beträchtlich ausgedehnt, so dass beim Oeffnen ein Volum Gas austrat, das der Hälfte des ursprünglich eingeschlossenen Stickstoffoxyduls fast gleichkam. Von dem Gase

absorbirte Kali	=	5 Kohlensäure
Kali und Gerbsäure	=	30 Sauerstoff
Rückstand	=	65 Stickstoff und Stickstoffoxydul
		100

Während derselben Zeit, in der diese Versuche angestellt wurden, vegetirten andere Schösslinge, die nur reines Stickstoffoxydul bekommen haben, immer fort, ohne abzusterben, allein

sie nahmen sehr wenig an Länge zu, und die Zunahmen selbst waren in der ersten Entwickelung der Schösslinge, zu welcher Zeit sie noch eine beträchtliche Menge Nahrungsstoff in dem Wurzelknoten enthalten, grösser als später. Dabei ist das Wasser in mehreren Röhren ganz und gar grün geworden, es haben sich die schleimigen Oberflächen der äusseren Blätter bei einigen solcher Pflanzen ganz mit grüner Materie bedeckt.

Gleichfalls mit geringem Zunehmen in die Länge vegetirt ein Schössling, der in Wasser ganz untergetaucht ist, worin sich etwas neutrales oxalsaures Kali befindet, während der Raum über dem Wasser mit reinem Stickstoffoxydul angefüllt ist.

Aus diesen Versuchen zusammengenommen, beantworten sich die oben gestellten Fragen wie folgt.

1) Das Stickstoffoxydul wird durch verwesende Pflanzentheile und kohlenstoffhaltige Salze unter Bildung von Kohlensäure zersetzt.

2) Der Stickstoff des Stickstoffoxyduls kann mit freiem Wasserstoff und dem Wasserstoff der Kohlenwasserstoffe sich zu Ammoniak oder stickstoffhaltiger organischer Substanz verbinden. Es folgt dieses aus der Volumverminderung der Gemische von Wasserstoff und Sumpfgas mit Stickstoffoxydul.

3) Es folgt aus 1 und 2 und dem vorzüglichen Gedeihen der Pflanzen im Gemische von ölbildendem Gase und Stickstoffoxydul, dass das Stickstoffoxydul auch so in der Pflanze gebunden werden kann, dass der Stickstoff mit Kohlenwasserstoffen und Wasserstoff, die zur Pflanze von Aussen herzutreten, Verbindungen eingeht, wodurch solche Gase als wirkliche Nahrungsmittel erscheinen müssen.

Hiermit glaube ich die Zersetzbarkeit und Bedeutung des Stickstoffoxyduls für die Pflanzen dargethan zu haben. Eine genauere Untersuchung, deren Ausführung nur bei der günstigeren Jahreszeit des Sommers und nach der Behandlung der Pflanzen in jenen Gasgemischen während längerer Zeiträume möglich ist, habe ich bereits eingeleitet, und hoffe ich, die Resultate der-

selben gegen Ende des nächsten Sommers der Oeffentlichkeit übergeben zu können.*)

Bei allen diesen Pflanzen, welche, in Röhren eingeschlossen, um eine wesentliche Länge gewachsen waren, stellte sich der Umstand ein, dass sie nachher, wenn sie mit der Basis in Wasser untergetaucht an die freie Luft eines geheizten Zimmers gestellt wurden, so weit vertrockneten, als sie in dem Gemische gewachsen waren. Ich bin überzeugt, dass dieses Verhalten eine Folge des Mangels an Aschenbestandtheilen ist, deren Bedeutung sich auf solche Weise erkennen lässt.

Als Schluss meiner Abhandlung stelle ich in dem Folgenden zur Erleichterung der Uebersicht die Resultate der ganzen Untersuchung zusammen, unter denen sich, wie ich glaube, einige neue neben solchen finden, welche zur Stütze oder auch zur Widerlegung mehrerer schon bekannten Thatsachen dienen können.

Für das Hauptresultat halte ich die zuletzt angeführten Thatsachen, aus denen die Sätze 1 und 2 hervorgehen:

---

*) Im Zusammenhange mit dem eben über die Assimilation des Stickstoffs Angeführten will ich hier noch einen vereinzelten Versuch anführen, den ich anstellte, um zu ermitteln, ob grüne Pflanzen, für deren Vegetation im Boden befindliche Ammoniaksalze so günstig sind, nicht auch Ammoniak in die Atmosphäre überführen. Ich habe eine 6 Fuss lange *Typha latifolia*, die sich in natürlicher Stellung in einem Glasrohre befand, das unten mittelst Oel von dem Wasser, worin die Pflanze stand, abgesperrt war, behandelt. Etwa 6 Zoll über dem Spiegel des Oels war ein weites Glasrohr, das mit Salzsäure benetzte Glassplitter enthielt, horizontal in das aufrecht stehende erste Rohr eingefügt. Oben war das aufrechte Rohr mittels einer Kautschukplatte geschlossen, durch welche ein enges Glasrohr hindurchging. Durch dieses wurde nun der ganzen Pflanze entlang an einem heissen wolkenlosen Tage im August vorigen Jahres, den ganzen Tag lang, während die Pflanze vom Sonnenlichte direct getroffen wurde, ein Strom feuchter, mit Schwefelsäure gewaschener Kohlensäure geleitet, so dass die Kohlensäure unten austreten, und über die mit Salzsäure benetzten Glassplitter streichen musste. Diese wurden nachher abgewaschen, das eingedunstete Waschwasser enthielt Ammoniak. Ich werde diesen Versuch im nächsten Sommer bei derselben Pflanze am natürlichen Standorte wiederholen, da sich gegen diesen einwenden lässt, dass sie Ammoniak aus der Luft eines von Ammoniak nicht freien Zimmers konnte aufgenommen haben.

1) Dass das Stickstoffoxydulgas nicht indifferent gegen Pflanzen ist, wie man bisher glaubte, es ist vielmehr in der Weise wie sauerstoffreiche Luft athembar.

2) *Stickstoffoxydul* wird von verwesenden Pflanzentheilen und kohlenstoffhaltigen Salzen so zersetzt, dass sein Sauerstoffgehalt dergleichen Stoffe in Wasser und Kohlensäure zersetzt. Aber es zersetzt sich mit Wasserstoff und Kohlenwasserstoffen auch so, dass der Stickstoff in die aus solchen Gemischen hervorgehenden Verbindungen mit eintritt, so dass das Stickstoffoxydul als eine Form angesehen werden muss, in welcher der Stickstoff von der Pflanze assimilirt werden kann.

3) Habe ich die Gründe dargelegt, aus welchen sich ergiebt, dass das Stickstoffoxydulgas in der Atmosphäre vorhanden sein muss, wiewohl man es bis jetzt aus Mangel dazu geeigneter Mittel nicht darin hat nachweisen können.

4) Findet sich in allen meinen Versuchen kein Grund, für die Wasserpflanzen eine directe Assimilation von Stickstoff anzunehmen, die aus so vielen Gründen unwahrscheinlich ist. Als einzigen Grund für diese Ansicht wüsste ich nur den Umstand anzugeben, dass:

von Typha-Schösslingen in 12—24 Stunden Luft, die über 1 Drittel Sauerstoff enthält, vollkommen bis zum 3 und 4fachen Volum der Pflanze absorbirt wird, ohne dass man bei unverletzten Pflanzen irgendwo, selbst nicht an der Wurzel, Gas austreten sieht. Indessen, da solche Gemische in Wasser löslich sind, könnten sie auch als gelöst ins Wasser übergegangen sein; und für diese Annahme sprechen in der That die Versuche, welche ich im Januar und Februar dieses Jahres mit Schösslingen von Typha anstellte. Hier liess sich, indem die Pflänzchen in Stickstoffoxydul vegetirten, deutlich wahrnehmen, dass dieses in Wasser ziemlich lösliche Gas zum grössten Theil, wenn nicht ganz, von der Pflanze in das Wasser übergeführt wird, und von hier aus wieder über den Wasserspiegel sich erhebt.

5) Es enthält die grüne Materie der Blätter von Myriophyllum entweder geradezu ein Ammoniaksalz, oder doch eine Gruppe von Elementen, die beim Zusammentreffen mit kalter Kalilauge Ammoniak frei austreten lässt.

6) Myriophyllum enthält einen Farbstoff, der durch Basen, besonders auch durch Ammoniak, grün, durch Säuren roth wird.

In der gesunden Pflanze liegen Kreise oder einzelne Zellen mit geröthetem Farbstoffe dicht neben grünen. Der Inhalt der grünen Zellen grünt den Inhalt der roth erscheinenden Zellen, wenn man die Pflanze in siedendes Wasser legt. Kohlensäure röthet den grünen Farbstoff nicht.

7) Die Entwickelung der Gase aus den Luftgängen findet über 8° C. statt, bei 30° C. erschlafft das Zellengewebe der Pflanze nach und nach, es tritt Wasser in die Höhlungen ein und nun ist der Athmungsprocess der Pflanze gestört; die Pflanzen nehmen ein krankes Ansehen an. 15—24° scheint die Temperatur zu sein, in der sie am lebhaftesten vegetiren.

8) Im Sonnenlichte, bei 18—22° Wärme, athmet Myriophyllum in Wasser, das nur Kohlensäure enthält, 3 Tage lang fort, die Kohlensäure wird zersetzt, wodurch der Sauerstoffgehalt im Inneren der Pflanze zunimmt und die Pflanze sich selbst eine respirable Luft erzeugt. Der Stickstoffgehalt bekommt keinen Zuwachs. Der cubische Inhalt der ganzen Pflanze ist ungefähr das Doppelte vom cubischen Inhalte der Luftgänge.

9) Geht man von irgend einem der oben angeführten Ergebnisse aus, wo in mit Kohlensäure gesättigtem Brunnenwasser von 18—22° Temperatur im Sonnenlichte Gas gesammelt wurde, z. B. von folgendem:

Gas, gesammelt von	9—11 Uhr	11—1 Uhr
Sauerstoff	35	50
Stickstoff	65	50
	100	100

so ist klar, dass hier und eben so in allen anderen Fällen, selbst denen, wo Gas aus den in freier Natur wachsenden Pflanzen genommen wurde, der Stickstoff auch sehr wohl von eingeathmeter in Wasser gelöster Luft herrühren kann und nicht von Zersetzungen organischer Materien innerhalb der Pflanzen abzustammen braucht, dass ferner das Einathmen der in Wasser gelösten Luft nicht so rasch geht, dass dadurch der Sauerstoffverbrauch im Innern ersetzt wird. Die Pflanzen in freier Natur enthielten Mittags Gas von meist 30—35 p. C. Sauerstoffgehalt, d. i. die im Wasser gelöste Luftmischung, die ihr Tag und Nacht zu Gebote steht; dessenungeachtet sinkt der Sauerstoffgehalt Nachts in Stämmen auf 9—7 p. C., in den Wurzeln noch mehr. Dass dieses Verbinden von Stoffen im Inneren der Pflanze mit

Sauerstoff die Temperatur in der Pflanze erhöhen muss, versteht sich von selbst.

10) Von diesem Einathmen von in Wasser gelöster Luft ist die Wasserpflanze eben so sehr abhängig, wie das Thier von seinem Athmungsprocesse; nur kommt hier noch dazu, dass die Pflanze durch die Fähigkeit, die Kohlensäure zu zersetzen, sich selbst die respirable Luft vermehrt. Die für die Pflanzen respirable Kohlensäure, die ihren Kohlenstoff der Pflanze überliefert, giebt keinenfalls den ganzen Sauerstoff wieder. Direct ist dieses schon von de Saussure gefunden, aber es folgt auch aus allen meinen Versuchen über Sparganium, Typha, Alnus, Myriophyllum, dass ununterbrochen Sauerstoff in der Pflanze oxydirend wieder auftritt. Diese Oxydation hat die Natur dadurch beschränkt, dass sie für den aus Zersetzung der Kohlensäure entstehenden Sauerstoff bestimmte Wege vorgeschrieben hat. Bei Sparganium geht dieser Sauerstoff entschieden nach Aussen, nicht ins Innere der Pflanze (s. oben S. 108). Eben so sondern, wie den Physiologen längst bekannt ist, die grünen Conferven den Sauerstoff nach Aussen aus. Bei Wasserpflanzen ohne Spaltöffnungen, wie Myriophyllum, sammelt sich der Sauerstoff in den Luftgängen, woselbst er mit oxydirbaren Stoffen zusammentreffen muss, da er hier verschwindet. Uebrigens geben die Blätter von Myriophyllum auch Sauerstoff nach Aussen ab. Zur Blüthezeit tritt er aus entstehenden Wunden, wie die abfallenden Blumenblätter solche mit sich bringen, aber auch schon früher aus den Axillen der Knospen aus und trifft hier die Organe der Blüthen, die, wie man aus de Saussure's Versuchen weiss, Sauerstoff stark absorbiren. Ist aber dieser zur Oxydation verschiedener Materien in der Pflanze nothwendige Sauerstoff nicht vorhanden, so stirbt die Pflanze unfehlbar ab. Lässt man eine grosse Menge Myriophyllum in wenig Wasser immer im Schatten, ohne das Wasser zu erneuern, so wird es binnen 4—8 Tagen unfehlbar übelriechende Gase, Fäulnissproducte ausgeben, die, wenn man das Wasser oft erneuert oder die Pflanzen dem Luftzuge und dem Wechsel von Sonne und Nacht aussetzt, nicht erscheinen.

Man hat also klar die Erscheinung vor sich, dass eben die Stoffe, welche unter solchen Umständen als Zersetzungsprodukte auftreten, durch den Sauerstoff, wenn er hinreichend vorhanden

ist, oxydirt werden, und dass auf diesem Wege aus der Pflanze, eben so wie aus dem Blute, gewisse Stoffe als Kohlensäure und Wasser wieder entfernt werden.

Aus den Mengen Gas, die ich in dem Versuche erhielt, kann man ermessen, in welchem Maasse die in den untergetauchten Wäldern von Wasserpflanzen lebenden Thiere durch diese verbesserte einzuathmende Luft bekommen, die sie selbst mit ausgeathmeter Kohlensäure beladen. Man sieht auch im Sonnenlichte die Wasserpflanzen stark von in Wasser athmenden Thieren besetzt.

11) Die Zusammensetzung der Gase, die in den Luftgängen sich finden, hat als Factoren a) die Intensität des Lichtes, b) die Farbe des Lichtes, c) die Quantität Kohlensäure, die von der Pflanze eingeathmet werden kann, d) die Dauer der Zeit, während welcher die Gase in der Pflanze eingeschlossen bleiben.

Die Quantität der Kohlensäure im Wasser, das die Pflanze umgiebt, vermehrt den Sauerstoffgehalt in der Zusammensetzung der Gase im Inneren nicht in derselben Proportion, in der die Kohlensäure aussen zunimmt. Bei einer gewissen Grenze geht Kohlensäure unzersetzt in die Luftgänge über. Diese Grenze liegt ein Wenig über dem Quantum Kohlensäure, das sich unter gewöhnlichem Atmosphärendrucke im Wasser löst.

Die directen Sonnenstrahlen und das Licht von weissen Wolken beschleunigen die Gasentwickelung, das blaue Licht vom Himmel und das von blauen Wolken reflectirte wirken am wenigsten günstig.

Bei längerem Verweilen der Pflanzen unter solchem Lichte, in dem die Kohlensäure nicht zersetzt wird, sinkt der Sauerstoffgehalt des Gases. Der Erfolg aller dieser Wirkungen zusammen ist daher der, dass in Myriophyllum der Sauerstoffgehalt regelmässig steigt und fällt. Von Morgens früh mit etwa 7—9 p. C. Sauerstoffgehalt beginnend, steigt dieser in Flusswasser und Teichwasser bei Sonnenschein bis Nachmittags auf 33—35 p. C. In kohlensäurereichem Wasser noch viel höher, über 70 p. C. Dann sinkt er wieder die Nacht hindurch und nimmt gegen Morgen wieder das Minimum an, um von da aus wieder zu steigen. Die Maxima unter einander verglichen sind nicht

gleich, sondern an trüben Tagen kleiner als an hellen. Eben so kleiner in kohlensäureärmerem Wasser als in kohlensäurereicherem.

12) Die Blätter der Pflanze athmen alle in Wasser löslichen Gase ein, die Blattfiederchen saugen ein, ergiessen den Gasinhalt in die Mittelrippe, diese in den Stamm. In grösserer Menge die sich leicht lösenden; doch scheint die Leichtlöslichkeit nicht der einzige Factor zu sein, der die eingeathmete Quantität bestimmt, vielleicht ist es auch die Dichtigkeit; der Wasserstoff wird auch lebhaft eingeathmet. Am meisten von den Gasen, mit denen ich arbeitete, Kohlensäure und Stickoxydulgas. Stickoxydgas zerstörte die Pflanzen schnell. Jedenfalls können daher Gase, die, wie das Sumpfgas, im Schlamm mit den Wurzeln in Berührung kommen, von diesen aufgenommen werden, doch erscheint die Gegenwart der leichter löslichen Gase dabei als ein Hinderniss gegen die Aufnahme der schwerer löslichen.

13) Kohlensäure, die durch Wurzeln aus dem Wasser, das mit Kohlensäure gesättigt war, in den Blättern von Sparganium ramosum aufsteigt, lässt sich mit Sicherheit darin nachweisen, sie vermehrt aber keineswegs den Sauerstoffgehalt in der Luft der Luftgänge; sogar im hellsten Sonnenlichte, in dem die Blätter durchscheinend sind, wird die Kohlensäure nur in der äussersten grünen Schicht zersetzt und nur die Atmosphäre aussen wird dadurch sauerstoffreicher. Der Sauerstoff, der in der äussersten grünen Schicht erzeugt wird, muss daher auf anderen Wegen entfernt werden, als auf denen, auf welchen die Luftgänge Luft erhalten, die immer constant das Verhältniss der atmosphärischen behielt, wenn die Blätter mit der freien Atmosphäre in Berührung blieben. Wurde aber die Atmosphäre selbst (in geschlossenen Räumen) sauerstoffreicher gemacht, so drang diese mit der Zeit in die Pflanze ein, und dann zeigte sich auch eine Vermehrung des Sauerstoffgehaltes im Inneren. Dieses Verhalten steht mit der Function der Spaltöffnungen, die Luft einzusaugen, im Einklange. Die Kohlensäure wird erst, nachdem sie sich in der Flüssigkeit der Zellen gelöst hat, zersetzt und der Sauerstoff von der Zelle nach Aussen abgesondert.

14) Alle *mit* Spaltöffnungen versehenen Pflanzenorgane, so weit ich sie bis jetzt untersuchte, enthielten die Luft der Atmo-

sphäre, und wenn diese überhaupt eine Veränderung in den Organen erlitt, so bestand sie in einer sehr geringen Verminderung des Sauerstoffgehaltes.

Die Pflanzen *ohne* Spaltöffnungen treten den Pflanzen mit Spaltöffnungen gegenüber mit einer bestimmten Verschiedenheit in Bezug auf ihr Verhalten zu den einzuathmenden Gasen auf. Die Pflanze mit Spaltöffnungen führt in ihren in dem Boden befestigten Organen eine Luft, die ärmer an Sauerstoff ist als die atmosphärische Luft. In den Blättern kommt der Sauerstoffgehalt dem der Atmosphäre höchstens gleich. Von der Wurzel bis zur Spitze führt diese Pflanze, wenn sie im hellsten Sonnenlichte vegetirt, ein Gas, das, um es kurz zu fassen, sauerstoffärmer ist, als das aussen sie umgebende Gas, sie führt selbst den Sauerstoff nach Aussen. Das letztere Gas selbst ist an den Theilen über der Erde reich an Sauerstoff (21 p. C.) und arm an Kohlensäure, an der Wurzel im Boden arm an Sauerstoff (z. B. 12 p. C.) und reich an Kohlensäure (z. B. 11 p. C.).

Die Pflanze *ohne* Spaltöffnungen, als untergetauchte Wasserpflanze, ist an den Theilen über dem Boden aussen von einer an Sauerstoff und Kohlensäure reichen, in Wasser gelösten Luft umgeben, das Gas im Inneren derselben ist nach der Einwirkung des hellsten Sonnenlichtes sauerstoffreicher als das der Umgebung. Die Pflanze führt den Sauerstoff von Aussen nach Innen.

Ihre im Schlamme kriechenden Wurzeln befinden sich in einer Luft, die an Sauerstoff und Kohlensäure ärmer ist, als die Luft, welche in die Blätter und Stämme eindringt.

15) Aus der bedeutenden Menge Gas, welche die Pflanzen durch eine besondere Thätigkeit einsaugen, wobei indessen die poröse Beschaffenheit ihres Gewebes zu Hülfe kommt, und das Oeffnen und Schliessen der Stomata eine Rolle spielen mag, kann man folgern, dass durch die Richtungen, in welchen die Gase innerhalb der Pflanzen fortgeschoben werden, auch Strömungen in der Saftbewegung derselben eintreten müssen, und es ist nicht unwahrscheinlich, dass manche der beobachteten Saftströmungen in Pflanzen eine Folge von dem Ein- und Austritte der gasförmigen Körper sind.

16) Die mit Haar dicht bedeckten Organe der Wasserpflanzen (Hydrocharis, Trapa) haben die Function, die in Wasser gelöste Luft einzusaugen.

XI.
Ueber die Anwesenheit einer nach links polarisirenden albuminartigen Substanz in normaler Milch.

Von
Doyère und **Poggiale.**

(*Compt. rend. XXXVI*, 430.)

Schon früher hat Doyère die Ansicht ausgesprochen, dass das Albumin unverändert in die Milch übergehe, dass es, eben so wie das Caseïn einen wesentlichen Bestandtheil derselben bilde, und dass gewisse Milcharten, wie die der Frauen, der Eselin und Stute durch den überwiegenden Gehalt an Albumin charakterisirt sind, welches sogar oft, im Normal-Zustande, ausschliesslich die stickstoffhaltige Substanz ausmacht.

Das Albumin besitzt aber, wie A. Becquerel gefunden hat, mit dem Milchzucker fast gleiches Rotationsvermögen; Becquerel und Vernois bedienten sich daher zur Analyse der Milch des Polarisationsapparates, unter Anwendung einer Methode, welche mit der von Regnault in seinem Lehrbuche der Chemie beschriebenen fast übereinstimmt. Sie weichen von dieser und der von Poggiale beschriebenen Methode zur Bestimmung des Milchzuckers darin ab, dass sie fast immer das Serum in ihren Apparat bringen, ohne die albuminartigen Substanzen vorher durch essigsaures Blei gefällt zu haben.

Man weiss ferner, dass das Albumin nach links drebt, während Milchzucker nach rechts ablenkt. Die erwähnten polarimetrischen Resultate würden aus diesem Grunde nur dann von dem Fehler frei sein, einen zu geringen Gehalt an Zucker anzuzeigen, welches Minus sich im Plus der stickstoffhaltigen

Substanz wiederfinden würde, wenn entweder das Albumin in der Milch gar nicht existirte, oder sein Rotationsvermögen darin verlöre. Der Fehler ist nicht unbedeutend, denn die coagulirbare Substanz, um die es sich handelt, und die in unveränderter Milch von verschiedenen Arten zwischen 5 und 33,5 auf 1000 Th. variiren kann, zeigt noch viel grössere Schwankungen in derselben Art von Milch in den verschiedenen physiologischen Zuständen.

Becquerel und Vernois haben schon auf die bedeutenden Differenzen hingewiesen, welche zwischen ihren Resultaten und denen früherer Verfasser stattfinden und es ist nicht ohne Interesse zu bemerken, dass diese Verschiedenheiten genau die sind, die wir so eben angedeutet haben; viel zu geringe Verhältnisse für den Milchzucker und viel zu bedeutende für das Caseïn.

Die Untersuchungen, welche wir im Laboratorium zu Val-de-Grâce angestellt haben, beweisen uns, dass der albuminartige Stoff des Serums, welcher in der Hitze coagulirt, das polarisirte Licht nach links ablenkt, wie das Albumin selbst. Wir haben zwei Reihen von Versuchen vorgenommen, die eine mit frischer Kuhmilch, welche in Anwesenheit Eines von uns gemolken war, die andere mit käuflicher Milch. Beide wurden zu folgenden Versuchen benutzt.

A. Die Milch wurde in der Kälte mit Essigsäure behandelt, und die dadurch erhaltenen Molken gaben in dem Polarisationsapparate, im Mittel von 10 Bestimmungen, die im Maximum nur 0,3° von einander abweichen:

Reine Milch	1°,91
Käufliche Milch	1°,84

Berechnet man diese Ablenkungen unmittelbar für den Gehalt der Milch an Milchzucker, wenn man die mittlere Zusammensetzung der Milch zu 876 Th. Wasser und 124 fester Substanz auf 1000 Th. annimmt, so würde man nach den von Poggiale gegebenen Coëfficienten finden:

	In reiner Milch.	In käuflicher Milch.
Milchzucker	33,80	32,56

Nach den bis jetzt von Poggiale gefundenen Resultaten beträgt der Zuckergehalt der normalen Milch 50—55 Th. und diese Substanz zeigt die geringsten Schwankungen.

B. Die Molken wurden nach Zusatz von einigen Tropfen Ammoniak zum Kochen erhitzt. Es entstand ein reichlicher Niederschlag. Die Flüssigkeit gab nach dem Erkalten und Filtriren nur eine sehr unbedeutende Fällung durch Salpetersäure, essigsaures Blei und Alkohol. In den Polarisationsapparat gebracht, lieferte sie folgende Ablenkungen:

Reine Milch	2,71,	entspricht	48,07	Zucker,
Käufliche Milch	2,40	„	42,40	„

C. Dieselbe Flüssigkeit, mit essigsaurem Blei behandelt, gab:

Reine Milch	2,76,	entsprechend	50,50
Käufliche Milch	2,32	„	41,00

Man sieht also deutlich, dass ein Einfluss auf das Rotationsvermögen dem des Milchzuckers entgegengesetzt vorhanden ist, ein Gleiches bei dem des Albumins.

D. Diese Resultate scheinen uns entscheidend; wir hielten jedoch eine direkte Bestimmung des Zuckers nach einem chemischen Verfahren für nothwendig; wir fällten das Kupferoxyd mittelst weinsaurem Kupfer und Kali nach dem ersten Verfahren von Poggiale. Es ergaben sich dadurch folgende Verhältnisse:

In reiner Milch	52,80
In käuflicher Milch	41,80

E. Wir hielten es endlich für wichtig, den synthetischen Weg zu versuchen, indem wir titrirte Lösungen von Albumin und Zucker mengten. Es mag genügen, folgenden Versuch anzuführen.

Zwei Lösungen, die eine von Zucker, welche am Saccharimeter $2^0,62$, die andere von Albumin, welche $1^0,7$ zeigte, wurden in dem Verhältniss von 17 Th. der ersten und 26 Th. der zweiten gemischt. Das Gemenge am Saccharimeter geprüft zeigte, wenn man von 0^0 ausging, genau gleiche Farben des Sehfeldes. Indem wir nun das Instrument drehten, eben so wie bei Bestimmung des Zuckers oder Albumins, fanden wir:

$$0^0,0 + 0^0,2,\ 0^0,0 - 0^0,1 + 0^0,1 \text{ etc.}$$

Demnach hätten wir schliessen können, dass die Flüssigkeit kaum mehr als *Spuren von Zucker* enthielt; sie war aber direct durch Wägung dargestellt worden, indem wir 5,540 Grm. Milchzucker in 100 Grm. Wasser lösten, sie enthielt demzufolge 52,50 Th. Zucker in 1000 Th.

Dieses Resultat beweist, was wir nachweisen wollten, dass *in dem Serum* eine albuminartige Substanz vorhanden ist, welche die Polarisationsebene nach links dreht.

XII.

Ueber die verschiedenen Arten des Terpenthinöls.

Von

Marcellin Berthelot.

(*Compt. rend. XXXVI,* 425.)

Das Terpenthinöl, von derselben Pinusart, scheint kein physikalisch homogener Körper zu sein; es variirt sowohl hinsichtlich seines Siedepunkts, als seines Rotationsvermögens und der Dichte der aufeinanderfolgenden Destillationsprodukte (Bouchardat). Es fragt sich nun, welches die Ursachen dieser Veränderlichkeit sind, ob sie ursprünglich ist oder Folge einer Veränderung, ob das käufliche Terpenthinöl mit dem im Harze enthaltenen ätherischen Oel identisch ist? Man kann in dieser Hinsicht wahrnehmen, dass das käufliche Oel während seiner fabrikmässigen Darstellung isomerisch verändert wird 1) durch die Hitze gegen das Ende der Destillation über freiem Feuer; 2) durch die Säuren (Essigsäure, Ameisensäure, Harzsäure) während dieser Destillation, der darauf folgenden Rectificationen und selbst während der anfänglichen Filtration in der Hitze, welcher der Terpenthin unterworfen wird.

Deshalb habe ich mich bei meinen Untersuchungen des Terpenthins selbst bedient. Ich benutze ihn, so wie er aus dem Baume fliesst; die Säuren wurden in der Kälte neutralisirt und dann das Oel aus dem Wasserbade destillirt. Es wurde auf diese Weise jede Einwirkung vermieden, sowohl der Säuren als auch der Wärme, welche nur bei 240° einwirkt und das Oel bei der blossen Destillation nicht verändert.

Nach diesem Verfahren dargestellt untersuchte ich das Oel von *Pinus maritima*, *Pinus australis* und Citronenöl.

I. *Oel von Pin. maritima* (franz. Terpenthinöl). 1. Dieses Oel unter den angegebenen Umständen bei 100° destillirt, lieferte eine Flüssigkeit, welche (ohne andre Reinigung) genau die Zusammensetzung des Kohlenwasserstoffs $C_{20}H_{16}$ besitzt. Dieser Kohlenwasserstoff ist ein gleichförmiger und bestimmter Körper, auch in seinem physikalischen Verhalten, denn sein Rotationsvermögen (—32°,4 links bei 100 Mm. Länge) bleibt während der verschiedenen Perioden seiner Destillation unverändert. Der künstliche Kampher, welcher aus ihm bereitet wird, scheint eben so physikalisch gleichförmig zu sein; daraus würde folgen, dass ein einfacher Kohlenwasserstoff einen eben so einfachen Kampher liefert. Sein Rotationsvermögen unter den angegebenen Bedingungen ist — 23°,9 l.

Bei der Darstellung dieses Kamphers entsteht gleichzeitig das flüssige Chlorhydrat. Wenn der angewendete Kohlenwasserstoff rein ist, so scheint diese Thatsache die folgende von Thenard gestellte Frage zu lösen, ob das käufliche Terpenthinöl immer zwei Chlorhydrate, das feste und flüssige, erzeugt und ob diese beiden Verbindungen zwei fertig gebildeten Oelen entsprechen? In dem vorliegenden Falle entspricht die flüssige Verbindung keinem ursprünglich vorhandenen Oele, verschieden von dem, welches den künstlichen Kampher liefert, sondern dem durch die Säure im Augenblicke der Verbindung veränderten Kohlenwasserstoffe. Diese Ansicht hat schon Deville ausgesprochen. Diese flüssige Substanz zeigt übrigens ein eigenthümliches Rotationsvermögen (—28°,0 l.) in dem erwähnten Falle. Die verändernde Einwirkung der Säure während der Verbindung lässt sich direct nachweisen. Wenn man die Sättigung des Terpenthinöls durch Chlorwasserstoffgas bei immer steigenden Temperaturen vornimmt, so bildet sich der künstliche Kampher in wachsendem Verhältniss von —30 bis +30°, dann in abnehmender Menge von + 30° bis + 100°. Bei 100° bildet sich keine Spur desselben.

Ueber 100° bis 180° liefert der Terpenthin in der Leere eine neue Flüssigkeit, ein veränderliches Gemenge von sauerstoffhaltigen Produkten und Kohlenwasserstoff. Dieser Kohlenwasserstoff unterscheidet sich von dem früheren, denn das Rotations-

vermögen seines künstlichen Kamphers ist —22°,3 links statt —23°,9 l. unter denselben Bedingungen.

Das natürliche Terpenthinöl scheint wenigstens zwei isomere Kohlenwasserstoffe zu enthalten, charakterisirt durch die Verschiedenheit der künstlichen Kampher, welche aus ihnen entstehen. Das käufliche Oel ist noch mehr zusammengesetzt. Fractionirte und bis zur zehnten fortgesetzte Destillationen über freiem Feuer erlaubten mir nicht, eine reine Flüssigkeit zu isoliren, welche durch eine neue Destillation sich nicht zerlegt hätte. Diese vielfache Zusammensetzung lässt sich schon in der Kälte, ohne Destillation nachweisen mit Anwendung der Methode der Lösungsmittel nach den von Chevreul aufgestellten Regeln.

Diese Veränderlichkeit des käuflichen Terpenthinöls geht auch in seine Verbindungen über; sein künstlicher Kampher, welcher vom chemischen Standpunkte aus in vollkommen ausgebildeten Formen krystallisirt, ist keine homogene Substanz: es ist ein Gemenge isomerer, einander sehr ähnlicher Substanzen, deren Rotationsvermögen sich ändert von —20°,5 l. bis —24°,6 l.

Das käufliche Oel enthält nicht nur nach links drehende Kohlenwasserstoffe, die bis gegen 160° flüchtig und fähig sind, Hydrat und künstlichen Kampher zu erzeugen, sondern scheint auch eine geringe Menge anderer nach rechts drehender isomerer Kohlenwasserstoffe zu enthalten, die gegen 250° flüchtig sind und denen die vorstehenden Eigenschaften fehlen.

II. *Aetherisches Oel des Pin. australis* (engl. Terpenthinöl). Dieses Terpenthinöl, welches ich von London bezogen habe, destillirte ich in der Leere bei 100°. Die so erhaltenen Flüssigkeiten besitzen von Anfang bis zu Ende der Destillation genau die Zusammensetzung des reinen Kohlenwasserstoffs $C_{20}H_{16}$. Aber ihr Rotationsvermögen verändert sich, vom ersten bis zum vierten Destillate, von +18°,6 rechts bis +16°,4 r. Diese Veränderlichkeit beweist die Anwesenheit mehrerer isomerer Kohlenwasserstoffe, denn die Hitze verändert dieses Oel nicht unter 240°. Die zwei ersten Flüssigkeiten besitzen beide dasselbe Rotationsvermögen, sie bestehen daher aus einem einfachen Kohlenwasserstoff. Das Rotationsvermögen des künstlichen Kamphers dieses Carburets ist +9°,0 r.

Diese Thatsachen gelten nicht streng auch für das natürliche Oel derselben Pinusart; denn das, welches ich untersuchte,

stammte von käuflichem Terpenthin, der mehr oder weniger bearbeitet worden war. Das käufliche Oel *(camphene spirit)* ist noch zusammengesetzter. Es entstehen aus demselben mehrere künstliche Kampher, deren Rotationsvermögen sich von $+9^{0},9$ r. bis $+4^{0},2$ r. verändert.

III. *Citronenöl.* Das käufliche feine Citronenöl wird durch Auspressen gewonnen, welche Darstellung jede denkbare Veränderung ausschliesst. In der Leere destillirt, giebt es anfangs eine Flüssigkeit, welche die Zusammensetzung des Kohlenwasserstoffs besitzt und die Uebergangsfarbe von $+56^{0},4$ r. ablenkt (bei 100 Mm.); hierauf erhält man ein stärker wirkendes Produkt ($+72^{0},5$ r.), in welchem der Kohlenwasserstoff, ohne Zweifel von dem vorhergehenden verschieden, mit merklichen Mengen von sauerstoffhaltigen Substanzen gemischt ist (3 p. C. Sauerstoff). In der Retorte krystallisirt eine flüchtige Substanz, welche 34,5 p. C. Sauerstoff enthält.

Aus diesen Beobachtungen geht hervor, dass die natürlichen ätherischen Oele von der Formel $C_{20}H_{16}$, von demselben Baum erzeugt, oft Gemenge isomerer Kohlenwasserstoffe sind, welche, chemisch ähnlich, moleculär aber verschieden sind; diese Verschiedenheiten der Kohlenwasserstoffe gehen auch in die Verbindungen über.

Hieraus lässt sich eine andre Frage beantworten: ob sich das Terpenthinöl mit der Natur des Baumes, von dem es stammt, ändert? Das Rotationsvermögen der durch Destillation in der Leere isolirten einfachen Kohlenwasserstoffe und ihrer künstlichen Kampher ist:

Oel von *Pin. maritima*, $\alpha j = -36^{0},6$ l.
Kampher (α) r. $= -23^{0},9$ r.
Oel von *Pin. australis*, $\alpha j = +18^{0},9$ r.
Kampher (α) r. $= +9^{0},0$ r.

Eine ähnliche Differenz existirt zwischen den Hydraten der verschiedenen Oele: diese in den meisten ihrer Eigenschaften so ähnlichen Hydrate zeigen verschiedene Löslichkeit in Wasser, wie ich am Citronenöl, französischen und Schweizer Terpenthinöl nachgewiesen habe. Sie sind demnach nicht identisch, aber isomer. Man weiss, dass sie kein Rotationsvermögen besitzen.

Einwirkung einer Temperatur unter 400° auf Terpenthinöl. Nach Beobachtungen von Regnault und Bouchardat scheint die Hitze innerhalb der angegebenen Grenze auf das Terpenthinöl einzuwirken und seine Constitution, jedoch nicht sogleich seine Zusammensetzung, zu verändern.

I. Um zu erfahren, ob die Destillation allein eine Veränderung bewirke, erhielt ich das Terpentinöl 60 Stunden lang über freiem Feuer und bei Luftabschluss im Kochen, ohne dass etwas verloren ging. Sein Rotationsvermögen war nach beendeter Operation nicht verändert, was beweist, dass die Destillation bei 160° allein keinen Einfluss auf seine Constitution hat.

II. Das in einem verschlossenen Gefässe erhitzte Oel begann bei 250° sich zu verändern. Die Dichtigkeit nahm zu, das Rotationsvermögen wurde ein anderes. Diese Veränderung erreicht die grösste Intensität gegen 300°. Vorzüglich lässt sie sich am englischen Terpenthinöl beobachten, welches vor dem Erhitzen nach rechts dreht, nachher nach links. Sie erfolgt in dem verschlossenen Gefässe ohne Absorption und Gasentwickelung, und geht auf die von demselben Kohlenwasserstoff gebildeten Produkte über: sie ist daher eine reine und einfache isomere Umwandlung. Sie geschieht mit wachsender Schnelligkeit im Verhältniss zur Temperatur und Dauer der Erhitzung, daher verhält sich jedes der angewendeten Oele verschieden (das Citronenöl verändert sich nur über 300°). Sie scheint einen permanenten Zustand des veränderten Oels zu bilden. Dasselbe ist übrigens leichter oxydirbar, als vor der Ueberhitzung, wie ich durch Versuche nachgewiesen habe.

Es besteht aus einem Gemenge polymerer Substanzen von veränderlichem Siedepunkte bis über 360° und ist einfach oder multipel isomer, indem es nahe den Siedepunkt und die chemischen Eigenschaften, aber nicht das Rotationsvermögen des ursprünglichen Oels beibehält. Ich nenne den isomeren Theil *Isoterebenthen.* Dasselbe bildet eine Flüssigkeit von citronenähnlichem Geruch; aus englischem nach rechts drehenden Terpenthinöl dargestellt lenkt es nach links ab, siedet bei 176 bis 178°, besitzt ein spec. Gewicht von 0,843 und ein Rotationsvermögen von —10°,0 l. (100 Mm. Länge). Es giebt, wie das ursprüngliche Oel ein Hydrat und zwei krystallisirte Chlorhydrate

($C_{20}H_{16}$, HCl, $C_{20}H_{16}$, 2HCl). Das Drehungsvermögen seines Kamphers ist —11°,2 l. Oxalsäure verändert das Isoterebenthen bei 100° in ähnlicher Weise, wie das ursprüngliche Oel.

XIII.
Ueber die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf Pikrinsäure.

Von

Aimé Girard.

(*Compt. rend. XXXVI*, 421.)

Die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf Pikrinsäure ist bis jetzt nur von Riecker*) untersucht worden, welcher dabei eine gelbe verworren krystallisirte Säure erhielt, die in Wasser, Alkohol und Aether löslich war. Bei meinen Versuchen gelangte ich zu dem Resultate, dass Schwefelwasserstoff auf die Pikrinsäure im Allgemeinen dieselbe Wirkung ausübt, wie auf alle organischen Substanzen, welche Untersalpetersäure enthalten. Entziehung von Sauerstoff, zur Bildung von Wasser, und Aufnahme von Wasserstoff; eine Zersetzung, bei welcher sich Schwefel abscheidet.

Sättigt man eine kalte concentrirte alkoholische Auflösung der Pikrinsäure mit Ammoniak und leitet dann Schwefelwasserstoffgas bis zum Ueberschuss hinein, so färbt sich die Lösung sehr intensiv roth und es scheidet sich eine Menge kleiner dunkelrother Krystalle ab. Wenn der Alkohol abdestillirt wird, so setzt sich Schwefel ab und man erhält eine neue Menge dieser rothen Krystalle. Dieser Körper enthält Ammoniak; wird er mit Essigsäure behandelt, so krystallisirt eine Säure in schönen rothen Nadeln heraus; dieselbe giebt mit salpetersaurem Silber einen ziegelrothen Niederschlag. Die Analyse der beiden Körper gab folgende Zahlen.

*) Berzelius Lehrb. V, 633.

1) Säure:

	1.	2.	3.	4.	Mittel.
Kohlenstoff	35,76	35,50	35,46	35,7	35,6
Wasserstoff	2,65	2,73	2,82	2,9	2,7
Stickstoff	21,50	21,42	21,48	21,4	21,4
Sauerstoff	40,09	40,35	40,24	40,2	40,2

2) Silbersalz:

	1.	2.	3.	Mittel.
Silberoxyd	37,4	37,6	37,1	37,4
Säure	62,6	62,4	62,9	62,6

Diese Zahlen geben für die Säure die empirische Formel $C_{12}H_5O_{10}N_3$ und für das Silbersalz $C_{12}H_4AgO_{10}N_3$. Die Formeln erfordern folgende Zahlen:

1) Säure:

Kohlenstoff	36,1
Wasserstoff	2,5
Stickstoff	21,1
Sauerstoff	40,3
	100,0

2) Silbersalz:

Silberoxyd	37,6
Säure	62,4

Die Formel des letzteren könnte geschrieben werden $C_{12}H_4(NO_4)_2N, AgO$, und die Säure, welche demnach einbasisch ist, $C_{12}H_4, O(NO_4)_2N, HO$. Dies ist 1 Aeq. Pikrinsäure $C_{12}H_3O_2(NO_4)_3$, in welcher 1 Aeq. Untersalpetersäure zersetzt ist, 4 Aeq Sauerstoff abgeschieden und 2 Wasserstoff aufgenommen worden sind, nach der Gleichung:

$$C_{12}H_3O_2(NO_4)_3 + 6HS = C_{12}H_5O_2(NO_4)_2N + 4HO + 6S.$$

Diese Säure gehört daher in die Reihe der zuerst von Zinin entdeckten Körper, wie Naphtalidam, Nitrobenzaminsäure etc.; ich nenne die Säure *Pikraminsäure.*

Man erhält die Pikraminsäure, wenn man eine wässrige Lösung ihres Ammoniaksalzes heiss mit Essigsäure vermischt. Sie scheidet sich nach einiger Zeit in granatrothen, sehr glänzenden Nadeln aus; diese sind rhombische vierflächig zugespitzte Prismen. Bisweilen sind diese Nadeln in der Art mit einander verbunden, dass sie Tafeln bilden. Im pulverförmigen Zustande ist die Säure roth-orange. Sie ist löslich in Alkohol, fast unlöslich in Wasser, selbst in kochendem, sie löst sich in Aether und krystallisirt aus dieser Lösung in gut ausgebildeten Rhomboedern. Ihr Vermögen zu färben ist sehr bedeutend; die kalt

gesättigte alkoholische Lösung ist roth. Sie besitzt einen nur wenig bittern Geschmack. Wird sie erhitzt, so erleidet sie bei 100° noch keine Veränderung; bei 165° schmilzt sie und krystallisirt nach dem Erkalten wieder. In höherer Temperatur zersetzt sie sich mit Entwickelung theerartiger Dämpfe und lässt als Rückstand Kohle. Unter den Zersetzungsprodukten findet man Cyanwasserstoffsäure und Ammoniak. Auf glühende Kohlen geworfen brennt sie lebhaft ab mit Zurücklassung von Kohle; Zusatz von einem Tropfen Ammoniak zur alkoholischen Lösung bewirkt eine sehr intensive rothe Färbung.

In Schwefelsäure löst sie sich mit rother Farbe; verdünnt man die Lösnng mit Wasser und setzt dann tropfenweise Ammoniak hinzu, so schlägt sich die Pikrinsäure unverändert in Nadeln nieder, bis sie sich in dem überschüssigen Ammoniak mit der gewöhnlichen rothen Farbe löst. Dieselbe Einwirkung zeigt Salzsäure. Concentrirte Salpetersäure zersetzt sie mit starker Entwickelung salpetersaurer Dämpfe; die Lösung wird blassgelb und die Säure ist durch Oxydation in Pikrinsäure verwandelt.

Wird das pikraminsaure Ammoniak in Wasser gelöst und Chlor in die Lösung geleitet, so scheidet sich ein pulvriger gelber Körper ab, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, aus welchem er mit harzähnlichem Ansehen sich wieder ausscheidet.

Die Pikraminsäure verbindet sich mit Basen und bildet im Allgemeinen krystallisirte Salze.

Pikraminsaures Kali, $C_{12}H_4O(NO_4)2N,KO$. Man erhält es krystallisirt, wenn man das Ammoniaksalz in der Hitze mit Kali fällt; nach dem Erkalten setzt es sich ab und erscheint in rothen und durchsichtigen verlängerten rhombischen Tafeln. Diese Krystalle sind ziemlich löslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol. Erhitzt verändern sie sich nur in sehr hoher Temperatur, detoniren dann etwas und lassen Kohle zurück. Das Kali bestimmte ich als schwefelsaures Salz, indem ich das Salz mit wenig Schwefelsäure erhitzte, wobei jedoch nur sehr gelinde Hitze angewendet werden darf.

Die Analyse gab im Mittel:

	Gef.	Ber.
Kali	19,9	19,8
Säure	80,1	80,2
	100,0	100,0

Pikraminsaures Ammoniak, $C_{12}H_4O(NO_4)_2N, NH_3$. Dieses Salz bildet sich schon bei der Reaction des Schwefelwasserstoffs auf pikrinsaures Ammoniak. Man stellt es direct dar, indem man Pikraminsäure in Ammoniak löst, mit Ammoniak sättigt und der freiwilligen Verdampfung überlässt: sie erscheint in Form rhomboëdrischer Tafeln von sehr dunkel-orangerother Farbe. Diese Krystalle lösen sich in Alkohol und Wasser, sind unlöslich in Aether. Die alkoholische Lösung ist schön roth. Bei langem Kochen in Wasser zersetzt sich das Salz und es scheidet sich ein braunes Pulver ab. Bis 100° erhitzt verändert es sich nicht; bei 135° efflorescirt es unter Verlust von Ammoniak; bei 165° schmilzt es; bei höherer Temperatur zersetzt es sich. Um es zu analysiren, bestimmte ich den Stickstoff nach dem Volumen, wobei ich im Mittel erhielt:

	Gef.	Ber.
Stickstoff	26,9	27,0

Pikraminsaurer Baryt, $C_{12}H_4O(NO_4)_2N, BaO$. Setzt man zu einer heissen Lösung von pikraminsaurem Ammoniak salpetersauren Baryt, so scheidet sich das Salz in kleinen seidenglänzenden Büscheln, von rothen und goldglänzenden Nadeln aus. Es ist in Wasser wenig löslich, eben so in Alkohol. Gegen 200° erhitzt verändert es sich nicht: in höherer Temperatur detonirt es und hinterlässt Kohle. Die Analyse des Salzes gab im Mittel:

	Gef.	Ber.
BaO	27,9	27,8
Säure	72,1	72,2

Pikraminsaures Kupferoxyd, $C_{12}H_4O(NO_4)_2N, CuO$. Es bildet einen amorphen, gelblich-grünen Niederschlag, unlöslich in Wasser und Alkohol, löslich in Säuren und Ammoniak. Es detonirt schwach.

Die Analyse gab:

	Gef.	Ber.
CuO	17,2	17,3
Säure	82,8	82,7

Pikraminsaures Blei. Man erhält es durch doppelte Zersetzung als orangefarbenes Pulver, ist löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol, löslich in Ammoniak und Säuren. Erhitzt, explodirt es; es detonirt auch durch heftigen Stoss, aber ohne starken Knall. Es hinterlässt Kohle.

Pikraminsaures Silber, $C_{12}H_4O(NO_4)_2N, AgO$. Dasselbe bildet einen rothen, vollständig amorphen Niederschlag, ist wasserfrei, unlöslich in Alkohol und kaltem Wasser, in kochendem Wasser zersetzt es sich unter Zurücklassung eines unlöslichen Rückstandes. Es zersetzt sich, wenn es erhitzt wird, bei 140°, schwärzt sich und fängt bei 165° an zu schmelzen. Auf Kohlen geworfen verbrennt es, ohne zu detoniren. Am Lichte schwärzt sich das Salz nicht.

Die löslichen pikraminsauren Salze geben keinen Niederschlag mit Mangan-, Eisen-, Kobalt-, Nickelsalzen; mit Quecksilbersalzen geben sie eine rothe Fällung von der Farbe des Eisenoxydhydrats; dieselbe ist in Säuren löslich.

Der Verf. beabsichtigt, die Säure mit Wöhler's Hämatinsalpetersäure zu vergleichen.

XIV.

Bericht über sechs Abhandlungen von Ch. Brame über die Phänomene, welche die Krystallisation des Schwefels, Phosphors, und mehrerer anderer Körper begleiten.*)

Von

Dufrenoy.

(*Compt. rend. XXXVI*, 463.)

In den verschiedenen Untersuchungen von Leblanc, Beudant, Hauy und Andern über die Erscheinungen, welche bei der Krystallisation auftreten, hatten die kleinsten Krystalle, welche man nur mittelst einer starken Lupe erkennen konnte, von dem

*) *Compt. rend. XXI*, 951.
„ „ *XXIX*, 657.
„ „ *XXXIII*, 538 und 579. (Dies. Journ. LV, 106.)
„ „ *XXXV*, 728 und 749.

ersten Augenblicke ihres Erscheinens die den chemischen und physikalischen Umständen, unter welchen sie sich bildeten, eigenthümliche Krystallform. Brame ist bei seinen Untersuchungen von der Idee ausgegangen, zu untersuchen, ob die Krystalle nicht ähnlich wie die Thiere vor ihrer vollkommnen Ausbildung einen embryoartigen Zustand, einen Anfang oder einen Ursprung zeigen.

Die frühern Untersuchungen von diesem Gesichtspunkte aus zeigten ihm, dass er die Versuche mit löslichen Salzen wieder aufzunehmen nicht nöthig hatte, sie waren in ihrer Art so vollständig, als möglich; er beschäftigte sich mit schmelzbaren und bei niedrigen Temperaturen flüchtigen Körpern, oder solchen, die in leicht flüchtigen Substanzen, wie Chlor, Jod, Terpenthinöl etc. löslich sind; für diesen letzten Theil seiner Arbeiten benutzte er die Entdeckung Ebelmen's, welche diesem erlaubte, unschmelzbare oder unlösliche Mineralien mittelst Borsäure krystallisiren zu lassen.

Die wichtigsten Körper, welche Brame untersuchte, sind Schwefel, Phosphor, Arsenik, Selen, Kampher etc. Die zahlreichen Versuche beziehen sich auf den Schwefel; er wiederholte sie auch an andern Körpern, bald unter denselben, bald unter von diesen verschiedenen Bedingungen. Die Resultate, welche er erhalten, sind ähnlich und die Schlüsse, welche Brame daraus zieht, sind dieselben; sie bestätigen die Beobachtungen über den Schwefel. Im folgenden Bericht wird es daher genügen, einige Versuche mit Schwefel anzuführen, um über die Methode Brame's bei den Untersuchungen Rechenschaft zu geben.

Brame erkannte, dass der Schwefel bei der Schmelztemperatur, eben so wie während des Erkaltens der sich bildenden krystallinischen Masse, Dämpfe bildet. Auf einem kalten Körper, z. B. auf einem Glasplättchen verdichtet, setzt sich der Dampf als eine weisse, mit blossem Auge kaum bemerkbare Schicht darauf ab, wenn der Körper nur einige Secunden mit dem Dampfe in Berührung war; wird diese Schicht unmittelbar unter dem Mikroskop betrachtet, so sieht man, dass sie aus einer grossen Menge kleiner, durchsichtiger und farbloser Kügelchen besteht, welche fast immer kaum $^1/_{1000}$ Millimeter Durchmesser haben. Von der Schmelzhitze an bis zu der des Siedens erhält man immer ähnliche Resultate, unter der Bedingung, dass man die Glasplatte nur sehr kurze Zeit mit dem Dampfe in Berührung

lässt. Der Durchmesser der Kügelchen wächst immer mit der Temperatur; er kann bei sehr heftigem Sieden bis zu einigen Hunderteln Millimeter anwachsen.

Unter 110° und bis gegen 130° zeigt sich der Anflug, mit blossem Auge betrachtet, noch weiss, als ein Gemenge von Kügelchen und octaëdrischen Krystallen, deren Dimensionen zwei bis drei Mal die des Durchmessers der Kügelchen sind.

Von 130 bis 150° und bis gegen 180° bilden sich mitten zwischen kleinen Kügelchen, die, obwohl einander sehr nahe, doch isolirt sind, rundliche leere Räume von $^4/_{100}$ bis $^5/_{100}$ Millimeter, in welchen man zusammengehäufte Kügelchen oder Krystalle bemerkt. Diese, fast immer isolirten Krystalle, sind kleine verlängerte Octaëder, deren grösste Axe höchstens $^1/_{100}$ Millimeter Länge hat. Der Anflug ist im Allgemeinen weiss, aber an verschiedenen Punkten schillernd.

Bei 200° bilden sich nur in dem Falle, dass die Glasplatte heiss ist, Krystalle; die bei dieser Temperatur auf einer kalten Platte abgesetzten Kügelchen sind farblos, durchscheinend und sehr weich; sie können bis $^1/_{100}$ Millim. anwachsen. Von diesen Kügelchen werden einige vollkommen und schnell verflüchtigt; dies sind die *Bläschen (vésicules)* des Verf.; die andern sind nicht flüchtig, wenigstens in einer verschlossenen Röhre und können sich mehrere Monate lang erhalten, ohne ihre charakteristischen Eigenschaften zu verlieren. Brame bemerkt, dass mehrere dieser Kügelchen erst nach zwei Jahren eine Veränderung gezeigt haben. Die letzteren Kügelchen bestehen aus einer Hülle, einer Art Decke oder *Membran* und Schwefeldampf, der theilweise in flüssigen Zustand übergegangen ist. Diese nicht flüchtigen Kügelchen nennt Brame *Schläuche (utricules)* nach der Aehnlichkeit, welche sie mit den Elementen der Pflanzen zeigen, die denselben Namen führen.

Die immer ausserordentlich dünne, durchsichtige und farblose Hülle legt sich in Falten zusammen, wenn man sie nach Art einer Membrane zerreisst; die innere Substanz, mehr oder weniger weich, halb-durchsichtig, farblos oder gefärbt, enthält Schwefel in Form von Gas oder zu octaëdrischen Krystallen verdichtbaren Dampf.

Von 200° bis zur Temperatur des Siedens besteht der Anflug beständig aus Schläuchen, die mehr und mehr entwickelt, immer

von einander getrennt sind, wenn die Condensation nicht zu lange dauerte.

Bei der Temperatur des Siedens, insbesondere bei heftigem Sieden und wenn der Dampf roth ist, fliessen die Schläuche, deren Farbe immer gelb ist, zuweilen zusammen, und bilden kleine weiche Massen, bis zu 1 Millim. Durchmesser. Man erkennt darin noch die Schläuche, welche obwohl verkittet, doch nicht vollständig zusammengeschmolzen sind, wenn die erhöhte Temperatur diesen Zustand des Schwefels nicht verändert hat.

Der schlauchartige Schwefel zeigt Umwandlungen, welche ihn dem weichen Schwefel nähern. Die isolirten und kugelförmigen Schläuche erhalten sich ziemlich lange, wenn ihr Durchmesser $^1/_{10}$ oder vielleicht $^1/_5$ Millim. nicht übersteigt. Die krummen, aufgerichteten oder abgeplatteten Schläuche behalten ihre Weichheit nur kurze Zeit. Ihre Umwandlung, welche man mit dem Mikroskop leicht beobachtet, erfolgt durch Bildung sehr kleiner mehr oder weniger gut ausgebildeter Krystalle, unter welchen man immer einige isolirte und ausgebildete Octaëder erkennt.

Die runden Schläuche zeigen die nämliche Veränderung, aber sie erfolgt langsam. Ihr geht fast immer eine Metamorphose voraus, von Brame als *secundäre* bezeichnet, welche in einer äussern Krystallisation besteht. Dieselbe erzeugt nicht mehr bestimmte Krystalle; sondern farblose sehr dünne krystallinische Blättchen, welche mehrmals die Grösse der Schläuche erlangen, aus denen sie entstanden; diese Blättchen sind sehr glänzend.

Wenn die Kugel-Schläuche sich selbst überlassen bleiben, so geht die Krystallisation im Allgemeinen sehr langsam vor sich. Man kann sie durch verschiedene Mittel beschleunigen, durch Wärme, Berührung mit Lösungsmitteln oder durch mechanische Einwirkung; Brame hat diese verschiedenen Verfahren sorgfältig untersucht, welche die freiwillige Krystallisation bewirken und den weichen Schwefel in Octaëder überführen. Alle die zahlreichen Versuche Brame's beweisen das Streben der Körper, den krystallinischen Zustand anzunehmen und insbesondere den Zusammenhang, welcher zwischen der krystallinischen Form und der Zusammensetzung existirt; denn Brame hat für den Schwefel immer Rhomben-Octaëder unter dem Winkel von 101°47′ er-

halten oder die secundären Formen, welche davon abhängen. Es wird hinreichen, folgende Versuche hier anzuführen.

Wenn man die Hülle eines frischen Kugel-Schlauches zerreisst, indem man ihn sehr behutsam mit einer Nadel berührt, so sieht man, dass sich diese Hülle wie eine Membran faltet. Die weiche Substanz, welche sie anfüllte, sobald sie bloss gelegt ist, färbt sich gelblich, geht momentan in's Röthliche über und krystallisirt freiwillig in einer gewissen Zahl kleiner Octaëder. Die Hülle bleibt als ein Häutchen zurück. Zerbricht man die Schläuche schnell durch den Druck des Fingers, so bestimmt man dadurch gleichfalls die Krystallisation und man verwandelt den weichen Schwefel in octaëdrischen Staub.

Dampf von Aether, Terpenthinöl, Kampher, Jod, wenn sie die Hülle berühren, zerstört so zu sagen das Hinderniss, welches sich der Krystallisation des Schwefels entgegenstellt; es bilden sich sofort Octaëder. Die Einwirkung dieser Agentien zeigt übrigens, durch den Unterschied der Farbe, welche sie der Hülle mittheilen, dass ein wirklicher Unterschied zwischen dem Zustande des Schwefels dieser Hülle und dem von diesen eingeschlossenen vorhanden ist.

Die Krystalle, welche durch das Festwerden dieser Schläuche entstehen, sind fast immer Rhomben-Octaëder; in einigen seltnen Fällen hat Brame Nadeln erhalten, welche dem schiefen rhombischen Prisma angehören. Wiederholte Versuche machen es wahrscheinlich, dass diese zweite Form entsteht, wenn der flüssige Schwefel im Augenblicke der Krystallisation im Ueberschuss vorhanden ist; sie würde dann durch Decantation entstehen.

Diese hier angeführten, den Schläuchen eigenthümlichen Metamorphosen sind nur einige der von Brame beobachteten; er hat alle, welche er beobachtet hat, mit vielen Details beschrieben. Er gruppirt sie unter folgende sechs Benennungen: *Akrystallie*, *Synkrystallie*, *Perikrystallie*, *Endokrystallie*, *Epikrystallie* und *Idokrystallie*. Um diese Eintheilung zu vervollständigen, fügt er jeder derselben das Wort *Encyclide* hinzu, welches sich auf die Art bezieht, in welcher die Schläuche sich unter einander verbinden können.

Brame hat durch ähnliche Verfahren Schläuche von Phosphor, Jod, Kampher etc. erhalten; die Disposition zur Schlauch-

bildung ist somit ein besonderer Zustand, welchen die Körper unter gewissen Umständen annehmen; *er würde ein Mittelzustand zwischen dem Zustande des Dampfes und der Schmelzung bilden, er würde dem krystallinischen Zustande vorausgehen und dieser eine Folge desselben sein.*

Von der äussern Aehnlichkeit der Kügelchen des Schwefels mit den Schläuchen der Pflanzen und der Aehnlichkeit ihrer Hülle mit den Membranen, welche, dünn und biegsam, sich zusammenziehen wie thierische Gewebe, veranlasst, glaubt Brame darin einen Uebergang oder ein Band zwischen den organischen und unorganischen Körpern zu erkennen. Dieser Schluss ist nicht annehmbar. Oft ahmt sich die Natur selbst nach, aber ihre Aehnlichkeiten der Formen dürfen nicht als Aehnlichkeiten des Zustandes betrachtet werden; sie lassen die Annahme von einem Uebergange von den belebten zu den leblosen Körpern nicht zu. Die Dendriten sind den Pflanzen ähnlich und können zuweilen selbst ein geübtes Auge täuschen. Aber sie sind durch Verbindung sehr kleiner, symmetrisch vertheilter Krystalle entstanden oder durch Druck auf metallische Lösungen. Diese dehnen sich stark gepresst nach dem Verlauf der Spalten aus, welche die Gesteine, in denen man sie beobachtet, zeigen, und bewirken zufällig sehr regelmässige Verzweigungen. Gewisse Milleporen*) an den Meeresküsten haben bisweilen Naturforscher eben so getäuscht. Ihre Form, welche, um so zu sagen, zwischen denen der Madreporen und gewisser Pflanzen steht, und ihre Zusammensetzung lassen in der That einigen Zweifel zu. Sie sind in Wirklickkeit Pflanzen, incrustirt durch die Produkte mikroskopischer Meerthiere, welche an den Küsten, wo diese Pflanzen wachsen, leben.

Dagegen ist der Schlauchzustand, welchen Brame entdeckt hat, eine für die Wissenschaft gewonnene Thatsache. Eben so

---

*) *Millepora cervicornis.* Die Analyse dieser Körper von Damour beweist, dass sie jedes Mal charakteristische Elemente organischer und unorganischer Körper zeigen. Immer hinterlässt die Lösung in einer schwachen Säure einen centralen, sehr dünnen Stengel, ähnlich dem der Tange. (*Bulletin de la Société de Géologie, VII, 2. Ser.*, 675. 1851.) —

wie die Wasserkügelchen sich nicht sofort verflüchtigen, so bleiben Schwefel, Phosphor, Selen etc. in Form von Schläuchen abgesetzt, lange Zeit hindurch weich, bevor sie den Gesetzen der Krystallisation gehorchen, ähnlich dem Wasser, welches unter den Gefrierpunkt erkaltet, unter gewissen Umständen noch seinen flüssigen Zustand behält und denselben nur verliert, wenn sein Molecülar-Gleichgewicht gestört wird, so krystallisiren die Körper im Zustande der Schläuche durch jede Veränderung, welche ihre Form betrifft und das Zerreissen ihrer Hülle bestimmt.

In der umfassenden Arbeit Brame's über die *Dichtigkeiten des Schwefels (Compt. rend. XXXV, 749)*, in welcher er die Bestimmung der Dichte von 24 Proben mitgetheilt hat, untersuchte er nach einander das spec. Gewicht des compacten, natürlichen und künstlichen Schwefels, der Schwefelkrystalle, welche aus bei verschiedenen Temperaturen geschmolzenem Schwefel erhalten waren, des seit längerer oder kürzerer Zeit und unter verschiedenen Umständen fest gewordenen Schwefels endlich des weichen Schwefels. Diese Versuche zeigen, dass eine innige Relation zwischen dem spec. Gewicht des Schwefels und seinen verschiedenen Zuständen existirt. Sie bestätigen übrigens die Versuche von Ch. Deville über denselben Gegenstand.*)

XV.
Uber den kubischen Alaun.

Von

Henri Loewel.

(*Compt. rend. XXXVI*, 595.)

Lange Zeit hielt man den kubischen Alaun für ein basisches Salz, welches also mehr Thonerde enthielte, als der gewöhnliche octaëdrische Alaun. Diese Ansicht gründete sich

*) Dies. Journ. LVI, 359 u. 363.

darauf, dass eine Lösung von gewöhnlichem Alaun in Wasser niemals Krystalle in Würfeln absetzt, weder durch Erkaltung noch durch freiwillige Verdampfung, wenn man vorher nicht Thonerdehydrat darin gelöst oder eine gewisse Menge einer alkalischen Basis hinzugefügt hat, um der schwefelsauren Thonerde einen Theil ihrer Säure zu entziehen.

Die neuesten Lehrbücher der Chemie sagen mit Recht, dass der Alaun in seinen beiden Krystallformen dieselbe chemische Zusammensetzung besitze. Diese Behauptung steht aber mit der allgemein gültigen Annahme in Widerspruch, dass dieses Salz, wenn es in heissem Wasser gelöst wird und in Octaëdern wieder herauskrystallisirt, eine gewisse Menge basisch schwefelsaurer Thonerde abgiebt, weshalb noch manche Chemiker Zweifel über diese Identität der Zusammensetzung hegen.

Die Resultate meiner Untersuchungen dieses Salzes scheinen mir alle Zweifel, welche noch über dasselbe existiren könnten, zu heben.

Zuerst stellte ich mir reinen Kali- und Ammoniakalaun in Octaëdern krystallisirt dar. Um nun kubischen Kalialaun zu erhalten, löste ich reinen Kalialaun in dem drei- bis vierfachen seines Gewichts Wasser bei ungefähr 40—45°; hierauf setzte ich nach und nach, zuletzt jedes Mal nur in sehr kleinen Portionen, eine wässrige Lösung von reinem Kali hinzu, bis sich das basische Thonerdesalz, welches bei jedem Zusatz von Kali niederfiel, nicht mehr vollständig löste bei längerem Umschütteln. Auf die nämliche Art löste ich zur Darstellung kubischen Ammoniakalauns reinen Ammoniakalaun in dem drei- bis vierfachen seines Gewichts Wasser bei ungefähr 45° und setzte dann mit derselben Vorsicht Ammoniak hinzu.

Die filtrirten Lösungen wurden bei gewöhnlicher Lufttemperatur der freiwilligen Verdampfung überlassen.

In einigen der so eben mitgetheilten Versuche waren die zuerst ausgeschiedenen Krystalle noch Octaëder. In andern bildeten sich nach etlichen Tagen schöne kleine vollkommen ausgebildete und sehr durchsichtige Würfel. In einigen endlich trübten sich die Lösungen, bevor sich Krystalle absetzten.

Mittelst titrirter alkalischer Lösungen fand ich, dass bei Zusatz von $7^1/_2$ Aeq. Kali, so dass der schwefelsauren Thonerde fast die Hälfte ihrer Säure entzogen wird, die ersten Krystalle

noch die Form abgestumpfter Octaëder oder von Cubo-Octaödern besassen. Bei Zusatz einer wenig grössern Menge Kali erhielt ich Würfel.

Indem ich nun das Kali allmählig in sehr kleinen Mengen zusetzte, zeigte sich, dass fast $1^3/_4$ Aeq. davon nöthig waren, bevor ein Niederschlag entstand, welcher sich nach längerem Umschütteln nicht vollständig wieder löste; dass aber die filtrirten klaren Lösungen sich nach einiger Zeit trübten, bevor sich Krystalle absetzten. In diesen Lösungen musste somit der schwefelsauren Thonerde des Alauns mindestens die Hälfte der Säure entzogen sein, bevor eine Krystallisation des kubischen Doppelsalzes stattfand.

Wenn eine Lösung unter diesen Bedingungen eine bestimmte (nicht bedeutende) Menge Krystalle gegeben hatte, so trübte sie sich allmählig und setzte dreibasische, gelatinöse, schwefelsaure Thonerde ab. In meinen Versuchen wurden die kubischen Krystalle, noch bevor sich die Mutterlauge trübte, aus derselben herausgenommen; ich erhielt auf diese Art das Kali- und Ammoniaksalz in schönen kleinen durchsichtigen Würfeln von 2 bis 3 Millim. Seite*). Diese Krystalle, gewaschen und getrocknet, wurden zu den folgenden Versuchen verwendet.

Die zwei Salze gaben in Wasser gelöst Lösungen, welche beim Kochen oder Concentriren in der Wärme noch vollkommen durchsichtig blieben; diese Lösungen, selbst wenn sie in der Kälte bereitet waren, gaben bei der freiwilligen Verdampfung Krystalle in abgestumpften Octaëdern. Der erhaltene octaëdrische Alaun hatte genau das Gewicht des kubischen Alauns, welcher aufgelöst worden war; es hatte sich keine Spur von basischem Salz abgeschieden. Ich glaube daher, dass die Chemiker, welche unter ähnlichen Umständen eine Abscheidung einer geringen Menge basischen Salzes beobachtet haben, grosse, undurchsichtige, aus getrübten Flüssigkeiten erhaltene Krystalle anwendeten; das basische Salz hatte sich zwischen die Schichten der Krystalle gelagert und bildete keinen wesentlichen Bestandtheil derselben.

*) Einige kleine Krystalle nach dem Verfahren von Leblanc weiter behandelt, erlangten eine Grösse von mehr als 1 Centim. Seite, hatten aber die frühere Durchsichtigkeit verloren.

Die Krystalle beider Alaunarten wurden mehrere Wochen hindurch über Schwefelsäure getrocknet, ohne dass sie verwitterten.*)

Die Analyse des *kubischen Kali-Alauns* geschah auf folgende Weise. Die Krystalle wurden mehrere Stunden lang auf 70—85° erhitzt, dann auf 100° und zuletzt allmählich bis 360°, wobei dieselben in mehreren Versuchen 45,5 p. C. Wasser verloren. Octaëdrischer Alaun gab auf dieselbe Weise behandelt genau dasselbe Resultat, so dass der Alaun in beiden Formen den nämlichen Wassergehalt besitzt. Bei der hier angeführten langsamen Erhitzung vermeidet man das Schmelzen und Aufblähen der Masse. Die Schwefelsäure wurde mit Baryt bestimmt.

1. 2,158 Grm. gaben schwefels. Baryt 2,136 Grm., entsprechend 0,372 Grm. Schwefelsäure oder 33,92 p. C.

2. 3,566 Grm. gaben schwefels. Baryt 3,496 Grm. = 1,199 Grm. Schwefelsäure = 33.62 p. C.

3. 3,143 Grm. gaben 3,106 Grm. schwefels. Baryt = 1,065 Grm. Schwefelsäure = 33,38 p. C.

		Ber.	Gef.		
$4SO_3$	2000,00	33,72	33,92	33,62	33,38
Al_2O_3	642,34	10,83			
KO	589,30	9,93			
24HO	2700,00	45,52	45,5		
	5931,64	100,00			

Kubischer Ammoniak-Alaun. Ich habe die Schwefelsäure nach dem oben angegebenen Verfahren bestimmt. Die Thonerde wurde durch Glühen des entwässerten Salzes bei starker Rothglühhitze im Platintiegel bestimmt.

---

*) In manchen chemischen Lehrbüchern findet man die Angabe, dass der Alaun an der Luft langsam verwittere; es würde richtiger sein, zu sagen, dass er gar nicht verwittert. Reiner Alaun über Schwefelsäure getrocknet, verlor im Anfange einige Tausendtel seines Gewichts eingeschlossenen Wassers; nachher blieb sein Gewicht nach mehreren Monaten, selbst während des Sommers unverändert und zeigte keine Spur von Verwitterung an der Oberfläche. Wenn daher wirklich bisweilen eine leichte Verwitterung der Oberfläche der Krystalle beim Aussetzen an die Luft beobachtet worden ist, so könnte sie wohl eher der Absorption von Ammoniak aus der Luft und dadurch bewirkter Bildung von basischem Salze zugeschrieben werden.

Die Resultate der Analyse sprechen für die Zusammensetzung:

		Ber.	I. Gef.	II.	III.
$4SO_3$	2000,00	35,29	35,34	35,18	35,27
Al_2O_3	642,34	11,34	11,57	11,45	11,5
NH_4O	325,00	5,73			
24HO	2700,00	47,64			
	5667,34				

Reiner octaëdrischer Ammoniak-Alaun in kleinen Krystallen gab wie der kubische behandelt mit diesem vollkommen übereinstimmende Resultate. Es kann daher keinem Zweifel mehr unterliegen, dass der Alaun in diesen beiden Krystallformen dieselbe Zusammensetzung hat.

XVI.
Ueber ein wahrscheinlich neues Element im Iridosmium und Platin aus Californien.

Von

F. A. Genth.

(Sillim. Journ. Vol. XV, 246.)

Ich erhielt von Dr. C. und M. Wetherill eine kleine Menge weisser Körner, die 1849—50 von californischem Golde durch Jos. R. Reynolds ausgelesen waren. Die Untersuchung dieser Körner lieferte folgende bemerkenswerthe Thatsachen:

1. Bei der Behandlung mit siedender Salzsäure begannen zwei der Körner unter Entwickelung von Wasserstoff sich zu lösen, diese suchte ich aus und wusch sie mit Wasser ab. Das Mikroskop zeigte, dass sie dem Gold beigemengt waren, ihre Farbe war zwischen zinn- und stahlweiss, sie waren hämmerbar, aber härter als Zinn, lösten sich in Salpetersäure unter Zurücklassung von Gold und lieferten ein krystallinisches Salz, dessen Lösung durch Schwefelwasserstoff braun gefällt wurde. Das

Metall fällte Kupfer aus der Lösung, schmolz leicht vor dem Löthrohr auf Kohle und bedeckte sich mit einem schwarzen Oxyd, welches sich in Borax zu einer farblosen, beim Erkalten opalisirenden Perle auflöste, sowohl in der oxydirenden als reducirenden Flamme.

Zu weitern Untersuchungen reichte die Menge des Metalls nicht aus. Aber das angeführte Verhalten zeigt, dass dasselbe zwar dem Zinn ähnlich, doch von ihm wesentlich verschieden sei. Sollten vielleicht die von Hermann im sibirischen Goldsand gefundenen Körner metallischen Zinnes dieselbe Substanz sein?

2. Die in Salzsäure unlöslichen Körner, nachdem aus ihnen durch sehr verdünntes Königswasser die geringen Mengen Gold ausgezogen waren, wurden weiter untersucht:

0,9366 Grm. gaben 0,4625 = 49,4 p. C. *Sisserskit* ($IrOs_4$) in glänzenden, grauen, bleifarbigen Säulen. Der Rückstand von zinnweisser Farbe wurde mit Königswasser behandelt, so lange dasselbe noch einwirkte. Drei runde Körner, im Betrag von 0,0202 = 2,2 p. C., lösten sich nicht; wahrscheinlich bestanden sie aus Platin-Iridium. Der Rest von 0,4539 Grm. = 48,4 p. C. war Platin. Das Ganze bestand also aus:

49,4 p. C. Sisserskit,
2,2 „ Platin-Iridium,
48,4 „ Platin und
unbestimmte Mengen eines neuen Elements nebst Gold.

Das Platin war nicht rein, sondern hinterliess noch 0,68 p. C. Sisserskit. Die Lösung zur Trockne gedampft, in Alkohol gelöst, mit Salmiak gefällt und geglüht, lieferte 0,4206 Grm. Metall, welches bei der Behandlung mit schwachem Königswasser 0,0110 Grm.; also 2,42 p. C. Irid und Rhodium hinterliess. Die Anwesenheit von Rhodium und Palladium*) war also dargethan, zu einer quantitativen Bestimmung aber reichte das Material nicht aus.

Das Filtrat von Platinsalmiak lieferte durch Ammoniak 0,0432 Grm. Eisenoxyd = 6,66 p. C. Eisen.

---

*) Im Laufe der Mittheilung erwähnt der Verf. nichts vom Palladium, wie er es entdeckt habe. Anm. d. Red.

Das Platin bestand also aus:

Platin (mit Palladium)	=	90,24
Iridium (mit Rhodium)	=	2,42
Eisen	=	6,66
Sisserskit	=	0,68

XVII.
Analyse eines Kieselabsatzes der heissen vulkanischen Quelle von Taupo (Neu-Seeland).

Von

J. W. Mallet.

(Phil. Magaz. V, 285. April. 1853.)

Die Substanz ist porös, aber ziemlich compact, undurchsichtig, weiss mit Stich ins Gelbliche, sehr zähe und schwer zerbrechlich, Härte zwischen Feldspath und Quarz. Spec. Gew. = 2,031.

In kalter Kalilösung löst sie sich fast völlig, wiewohl sehr träge. An siedendes Wasser giebt sie Chlornatrium ab. Mit kohlensaurem Natron geschmolzen liefert sie folgende Zusammensetzung in 100 Th.:

Kieselsäure	94,20
Thonerde	1,58
Eisenoxyd	0,17
Chlornatrium	0,85
Wasser	3,06
Kalkerde	Spur
	99,86

Versucht man eine Formel für die Kieselsäure als Hydrat zu berechnen, so bietet sich nach Abzug der mit dem Eisenoxyd und der Thonerde verbundenen Menge (1,53) am einfachsten dar $\dddot{Si}_6\dot{H}$, welche in 100 Th. erfordert:

Kieselsäure	92,67
Wasser	3,06

Diese Analyse weicht sehr von der einer Inkrustation aus den vulkanischen Quellen Neu-Seelands ab, welche **Pattison** (Phil. Magaz. XXV, 495) mittheilt, er fand:

$\dddot{Si}$	77,35
$\dddot{\overline{Al}}$	9,70
$\dddot{\overline{Fe}}$	3,72
$\dot{Ca}$	1,74
$\dot{H}$	7,66

XVIII.
Neue Methode zur Bestimmung der Alkalien in den Mineralien.

Von

L. Smith.

(Sillim. Amer. Journ. Vol. XV, p. 234.)

Das Aufschliessen der Mineralien nach dem neuen Verfahren besteht im Erhitzen des Minerals mit einem Gemisch von kohlensaurem Kalk und Flussspath. Nach den Proben, welche der Verf. mit ihm angestellt, empfiehlt sich dasselbe vor allen übrigen Methoden, namentlich der Aufschliessung mittelst kohlensaurer Baryterde, entschieden; denn man braucht nicht eine so hohe Temperatur, keine so feine Vertheilung und innige Mengung und nicht so lange Zeit zum Erhitzen. Den kohlensauren Kalk muss man sich selbst darstellen, damit man seiner Reinheit gewiss ist und dies that **Sm.** durch Auflösen von Marmor in Salzsäure, Behandeln der Lösung mit Kalkmilch und Fällen des etwas alkalischen Filtrats mit kohlensaurem Ammoniak. Den Flussspath erhielt er leicht auf Handelswege in der erforderlichen Reinheit. Das hinlänglich fein zerriebene Mineral (Schlämmen ist nicht nothwendig) wird in einem glatten Porzellanmörser mit einem gleichen Gewichtstheil Flussspath und 4—5 Mal so viel kohlensaurem Kalk innigst gemischt, das Gemenge in einen geräumigen

Platintiegel eingetragen und dieser dann in einen Thontiegel (am besten Beaufay's Tiegel) in einem Windofen oder über einer Jackson'schen Lampe mit Blasbalg zur hellen Rothgluth erhitzt. So wurde z. B. 1 Grm. Zirkon, nachdem er im Diamantmörser zerkleinert war, 15 Minuten im Achatmörser zerrieben, in kurzer Zeit, $^1/_2$ — 1 Stunde, vollkommen zersetzt. Eben so gute Resultate liefert Cyanit, Beryll, Topas, Spodumen, Margarit, Margarodit und verschiedene Arten Feldspath.

Die Trennung der Alkalien von den übrigen Substanzen des aufgeschlossenen Minerals geschieht folgendermaassen: man übergiesst den Platintiegel sammt Inhalt in einer grössern Schale mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure (2 Th. Wasser, 1 Th. Säure), erhitzt und dampft die Lösung dann zur Trockne. Der Rückstand wird mit ein wenig Salzsäure übergossen, dann mit Wasser gekocht und zu der etwas abgekühlten Lösung eine concentrirte Lösung kohlensauren Ammoniaks im Ueberschuss gesetzt. Der Niederschlag scheidet sich Anfangs voluminös aus, sammelt sich aber bald in mehr körnigem Zustande an und lässt sich leicht auswaschen.

Das Filtrat enthält die Alkalien und ausserdem etwa geringe Mengen von alkalischen Erden, die in kohlensaurem Ammoniak gelöst blieben. Die nächste Operation ist am zweckmässigsten die Entfernung des Salmiaks. Sie wird bewerkstelligt durch Kochen der concentrirten Lösung mit Salpetersäure (S. d. Journ. LVIII, 318.) Magnesia wird aus der zur Trockne gedampften und in Wasser wieder gelösten Salzmasse durch Kalkwasser gefällt und die etwa vorhandenen übrigen alkalischen Erden durch die nur eben erforderliche Menge kohlensauren Ammoniaks. Das Filtrat davon enthält dann nur die Alkalien als salpetersaure oder salzsaure Salze, welche durch Schwefelsäure zersetzt und als neutrale schwefelsaure Salze gewogen werden. Die Scheidung der Alkalien von einander verspricht der Verf. in einer spätern Mittheilung anzugeben.

XIX.
Wiederholte Prüfung amerikanischer Mineralien.

Von
Lawrence Smith und *George J. Brush*.

(Sillim. Amer. Journ. Vol. XV, p. 207.)

Die Verff. haben mehre amerikanische Mineralien, deren Zusammensetzung zweifelhaft erschien, von Neuem analysirt und zwar erstatten sie in dieser Abhandlung zunächst Bericht über Emerylit, Euphyllit, Litchfieldglimmer, Unionit, Kerolit, Bowenit, Williamsit, Lancasterit, Hydromagnesit und Magnesit.

1. Emerylit identisch mit Margarit.

Der Emerylit wurde zuerst von Smith in dem Smirgel Kleinasiens (Vgl. d. Journ. XLIX, 196.) gefunden und dann auch in dem Smirgel Siberiens, Chinas und des griechischen Archipelagus. Da seine Zusammensetzung von der anderer bekannter Mineralien verschieden gefunden wurde, so bekam er den Namen Emerylit. Er steht in naher Beziehung zu dem Korund und wird wohl ausser an den bisher bekannt gewordenen Fundorten auch noch in den Korunden anderer Gegenden vorkommen.

Die folgende Tabelle lehrt, dass die Analysen dieses Minerals von den verschiedensten Weltgegenden eine bei einem glimmerartigen Mineral höchst merkwürdige Uebereinstimmung zeigen:

Fundort.	$\dddot{Si}$	$\dddot{Al}$	$\dot{Ca}$	$\dddot{Fe}$	$\dot{Mg}$	$\dot{K}$ u. $\dot{Na}$	$\dot{H}$		Beobachter.
Gumuch-Dagh	29,66	50,88	13,56	1,78	0,50	1,50	3,41		J. L. Smith.
do. do.	30,90	48,21	9,53	2,81	—	—	4,61		do.
do. do.	31,93	48,80	9,41	1,50	—	2,31	3,62	Spur $\dot{Mn}$	do.
Insel Nexos.	30,02	49,52	10,82	1,65	0,48	1,25	5,55		do.
do. do.	28,90	48,53	11,92	0,87	—	—	5,08		do.
do. do.	30,10	50,08	10,80	—	—	—	4,52		do.
do. Nicaria	30,22	49,67	11,57	1,33	Spur	2,31	5,12		do.
do. do.	29,87	48,48	10,84	1,63	Spur	2,86	4,32		do.
Siberien	28,50	51,02	12,05	1,78	—	—	5,04		do.
Dorf Green, Pa.	32,31	49,24	10,66	—	0,30	2,21	5,27		W. J. Craw.
do. do. do.	31,06	51,20	9,24	—	0,28	2,97	5,27		do.
do. do. do.	31,26	51,60	10,15	—	0,50	1,22	4,27		do.
do. do. do.	30,18	51,40	10,87	—	0,72	2,77	4,52		do.
Grafschaft Bunhombe, N. C.	29,17	48,40	9,87	—	1,24	6,15	3,99	2,03 HF	Silliman jr.
Unioville, Pa.	29,99	56,57	11,34	—	0,62	2,47	5,14	—	W. J. Craw.
do. do.	32,15	54,28	11,36	Spur	0,65	—	0,50	—	Hartshorne.

Obwohl schon bei der Aufstellung des Emerylits als besondere Mineralspecies die Vermuthung vorhanden war, dass er mit dem Margarit identisch sei, so weicht doch die bis dahin bekannte Zusammensetzung des letztern (nach den Analysen Dumenils und des Göttinger Laboratoriums) so bedeutend ab, dass ein besonderer Name für ersteres Mineral gerechtfertigt erschien. Nach der Zeit hat Hermann (vgl. d. Journ. LIII, 12.) die Analyse des Margarits wiederholt*) und fast dieselben Resultate erhalten, wie die Verff., welche in einem Margarit von Sterzing in Tyrol

	$\dddot{Si}$	$\overline{\dddot{Al}}$	$\overline{\dddot{Fe}}$	$\dot{Ca}$	$\dot{Mg}$	$\dot{Na}$	$\dot{K}$	$\dot{H}$
1.	28,47	50,24	1,65	11,5	0,70	1,87	Spur	5,00
2.	28,64	51,66		12,25	0,68	2,01		4,76

fanden. Dies entstpricht nahezu der Formel

$$\dot{R}^3\dddot{Si} + 3\overline{\dddot{Al}}^2\dddot{Si} + 3\dot{H},$$

welche der Berechnung nach in 160 Th. erfordert:

Kieselsäure	30,58
Thonerde	50,99
Kalkerde	13,96
Wasser	4,47

Da nun Emerylit mit Margarit identisch ist, so hat der letztere als älteres Mineral das Vorrecht des Namens.

2. *Euphyllit Silliman's.*

Dieses Mineral ist zuerst von Crooke (s. dies. Journ. XLIX, 200.) mittelst kohlensauren Baryts analysirt, darnach von Erni und Garrett (Sillim. Journ. VIII, 382.) Erni's Analyse führte zu der Formel $\dot{R}^3\dddot{Si} + 11\dot{R}\dddot{Si} + 3\dot{H}$, ebenso die Garett's mit Ausnahme des Wassers. Dagegen haben die Verff. ein ganz anderes Ergebniss erhalten, nämlich:

	1.	2.	3.	4.
$\dddot{Si}$	40,29	39,64	40,21	40,96
$\overline{\dddot{Al}}$	43,00	42,40	41,50	41,40
$\overline{\dddot{Fe}}$	1,30	1,60	1,50	1,30
$\dot{Ca}$	1,01	1,00	1,88	1,11
$\dot{Mg}$	0,62	0,70	0,78	0,70
$\dot{Na}$	3,94	3,94	3,25	3,25
$\dot{K}$	5,16	5,16	4,26	4,23
$\dot{H}$	5,00	5,08	5,91	6,20
	100,32	99,52	99,29	99,21

*) Die Formel, welche Hermann giebt, $3\dot{R}^3\dddot{Si} + 2\overline{\dddot{Al}}^2\dot{H} + 4\frac{1}{2}.$ $(\dot{R}\dddot{Si} + 5\overline{\dddot{Al}}\dddot{Si} + 3\dot{H})$, stimmt weder mit seiner eigenen Analyse noch mit der obigen. Anm. d. Red.

Nr. 1. war aus der eignen Sammlung, Nr. 2 von dem Originalstück aus Sillimans Sammlung, Nr. 3 und 4 stammten von Hr. Williams und Jeffries aus Westchester Pa.

Spec. Gew. von. Nr. 1 und 2 = 2,83.

Dies führt zu der Formel $\dot{R}\dddot{Si} + \dddot{R}^3\dddot{Si}^2 + 2\dot{H}$. Wahrscheinlich ist das in der frühern Abhandlung über den Smirgel als Muscovit (?) bezeichnete Mineral dasselbe.

3. *Glimmer von Litchfield, Conn.*

Er begleitet den Kyanit von Litchfield, und ähnelt im Allgemeinen dem Margarodit. Härte = 3,35. Spec. Gew. = 2,76. Meist farblos mit schwachem Stich in's Grüne, durchsichtig perlmutterglänzend. Resultat der Analysen

	$\dddot{Si}$	$\dddot{Al}$	$\dddot{Fe}$	$\dot{Mg}$	$\dot{Ca}$	$\dot{Mn}$	$\dot{Na}$	$\dot{K}$	$\dot{H}$	F
1.	44,60	36,23	1,34	0,37	0,50	Spur	4,10	6,20	5,26	Spur
2.	44,50	37,10		—	—	—	4,00	5,90	5,16	—

Dies beweist eine nahe Uebereinstimmung mit Liebenerit sowohl als mit Damourit und mit einigen Analysen des Margarodits. Eine Formel als genauer Ausdruck für die chemische Zusammensetzung aufzustellen ist wegen der kleinen Abweichungen in dem Inhalt der Basen $\dot{R}$ sehr schwierig. Ihr Sauerstoffverhältniss ist folgendes:

$\dot{R}$	:	$\dddot{R}$	:	$\dddot{Si}$	
1	:	7,22	:	9,70	im Litchfield-Glimmer
1	:	6,33	:	9,43	„ Liebenerit
1	:	9,35	:	12,00	„ Damourit
1	:	6,16	:	8,95	„ Margarodit

In allen physikalischen Eigenschaften mit Ausnahme der Structur ist völlige Uebereinstimmung. Vielleicht geben spätere Analysen mit Proben von den Original-Fundorten Aufschluss über die Identität.

4. *Unionit identisch mit Oligoklas.*

Ist von Silliman (s. dies. Journ. XLIX, 201.) beschrieben. Im Allgemeinen ähnelt es dem Natron-Spodumen. Deutlich spaltbar nach einer Richtung. Glasglanz. Weiss. Härte = 6. Spec. Gew. = 2,61. Kommt mit Euphyllit vor an dem Korund-Fundort bei Unionville, Pa. Das Resultat zweier Analysen für die Zusammensetzung in 100 Th. ist:

	$\dddot{Si}$	$\bar{\dddot{Al}}$	$\bar{\dddot{Fe}}$	$\dot{Ca}$	$\dot{Mg}$	$\dot{Na}$	$\dot{K}$	Glühverlust
1.	64,09	21,45	Spur	0,86	0,69	10,94	1,36	1,02
2.	64,45	20,97	Spur	0,77	0,46	10,94	1,36	1,14

Das Sauerstoffverhältniss ist sehr nahe $\dot{R} : \bar{\dddot{R}} : \dddot{Si} = 1 : 3 : 9$, also die Formel $\dot{R}\dddot{Si} + \bar{\dddot{R}}\dddot{Si}^2$ d. h. die des Oligoklas. Damit stimmen auch die physikalischen Merkmale überein.

5. *Kerolit von Unionville Pa., ein wasserhaltiges Thonerdesilicat.*

Zugleich mit Euphyllit und Unionit findet sich ein amorphes Mineral, unter dem Namen Kerolit den amerikanischen Mineralogen bekannt. Es gleicht dasselbe in der That dem Kerolit in seinen physikalischen Eigenschaften. Härte = 2,25. Spec. Gew. = 2,22. Gelblich weiss, brüchig, zerfällt in Wasser. Besteht in 100 Th. aus:

$\dddot{Si}$	$\bar{\dddot{Al}}$	$\dot{Mg}$	$\dot{H}$	$\dot{Mn}$ $\dot{K}$ $\dot{Na}$
44,5	25,0	7,75	21,39	Spuren

Vom Wasser entweichen 1,04 p. C über Schwefelsäure 8,81 p. C. bei 100° C. und das Uebrige bei Rothgluth.

Es ist dies Mineral in der chemischen Zusammensetzung dem Halloysit ähnlich, übrigens nicht homogen, sondern geht in Euphyllit und Feldspath über.

6. *Bowenit, identisch mit Serpentin.*

Dies Mineral, welches bei Smithfield, R. J., vorkommt, ist von Bowen als Varietät des Nephrits beschrieben, seine Analyse weicht aber so sehr von der Formel des Nephrits ab, dass ihm Dana den Namen Bowenit und die Formel $2\left\{\begin{matrix}\dot{Mg}^2\\ \dot{Ca}\end{matrix}\right. \dddot{Si} + 3\dot{H}$ gab. —

Folgendes sind die Eigenschaften desselben: Härte = 5 (ritzt nach dem Glühen Glas) Spec. Gew. = 2,57. Farbe hell apfelgrün, sehr durchscheinend. Körnig und äusserst zäh. Zusammensetzung in 100 Th.:

	$\dddot{Si}$	$\bar{\dddot{Al}}$	$\dot{Mg}$	$\dot{Fe}$	$\dot{Ca}$	$\dot{H}$
1.	42,20	Spur	42,50	1,56	Spur	13,28
2.	42,56	—	43,15	0,95	—	12,84
3.	42,10	—	41,23	1,11	—	12,77

Nr. 1. war aus Sillimann's Sammlung, Nr. 2 aus der in Harvard Universität Nr. 3 aus der Lederer-Sammlung in Sale College.

Das ist ein Sauerstoffverhältniss von $\dot{H} : \dot{M}g : \dddot{S}i = 2 : 3 : 4$, als $2\dot{M}g^3\dddot{S}i^2 + 3\dot{M}g\dot{H}^2$, welche Formel in 100 Th. fordert:

Kieselsäure	43,5
Magnesia	43,8
Wasser	12,7

das ist die Zusammensetzung des Serpentins:

7. Williamsit identisch mit Serpentin.

Nach der in Dana's Mineralogie p. 692 zuerst veröffentlichten Analyse haben die Verff. zwei neue mit jenem Mineral gemacht und gefunden:

	$\dddot{S}i$	$\dddot{A}l$	$\dot{M}g$	$\dot{F}e$	$\dot{N}i$	$\dot{H}$
1.	41,60	Spur	41,11	3,24	0,50	12,70
2.	42,60	Spur	41,90	1,62	0,40	12,70

woraus hervorgeht, dass es mit Serpentin identisch ist. Es wurde bei der Analyse besondere Sorgfalt auf die Trennung der Magnesia vom Eisenoxyd verwendet.

8. Lancasterit, ein Gemenge von Brucit und Hydromagnesit.

Dieses Mineral wird beschrieben als vorkommend „blätterig wie Brucit, aber manchmal in Krystallen „einigermassen Stilbit oder Gyps ähnlich.“ Die Verff. fanden, dass das blättrige Mineral eine Spur Kohlensäure, sonst dieselben Mengen Wasser und Magnesia, wie Brucit, enthielt, überdies eine Spur Mangan und Eisen. Die dem Stilbit oder Gyps ähnlichen Krystalle zeigten die Zusammensetzung von Kobell's Hydromagnesit.

Dass Erni bei seinen Analysen des Lancasterits nur schwierig übereinstimmende Resultate erhalten konnte, ist dadurch erklärlich, weil er das Gemenge der blättrigen und krystallisirten Substanz untersuchte.

Die Verff. sonderten beide und erhielten als 160theilige Zusammensetzung für:

	die blättrigen 1.	2.	die strahligen Krystalle 1.	2.	3.
$\dot{M}g$	66,30	66,25	42,30	44,00	—
$\dot{F}e$	0,50 }	1,00 }	Spuren		—
$\dot{M}n$	Spur }				
$\ddot{C}$	1,27	Spur	36,74	36,60	—
$\dot{H}$	31,93	32,75	20,96	19,40	20,10

9. *Krystallisirter Hydromagnesit.*

Der oben erwähnte Hydromagnesit ist sehr schön und äusserlich dem Thomsonit von Kilpatrick in Schottland sehr ähnlich. Er ist äusserst krystallinisch und manchmal deutlich krystallisirt (nach Dana monoklin.), deutlich spaltbar nach der Diagonale. Härte = 3—3,5 (ritzt Calcit leicht). Spec. Gew. = 2,145—2,18. Vorkommen: in Woods Grube, Texas Grfsch. Lancaster Pa. in Klüften von oft $^1/_2$ Zoll Dicke, und in Low's Grube in $^1/_{10}$—$^1/_5$ Zoll breiten Adern. Ein Stück aus Wood's Grube besass folgende 100theilige Zusammensetzung:

	1.	2.	3.				
$\dot{Mg}$	43,20	42,51		Sauerstoffverhältn.	$\dot{Mg}$:	$\ddot{C}$:	$\dot{H}$
$\ddot{C}$	36,69	35,70			2	3	2
$\dot{H}$	20,11*)	21,79*)	19,83	Formel $3(\dot{Mg}\ddot{C} + \dot{H}) + \dot{Mg}\dot{H}$			
Fe Mn	Spur	Spur					

Die Zusammensetzung ist also dieselbe, welche v. Kobell und Wachtmeister für Hydromagnesit von Negroponte und Hoboken fanden.

10. *Der angebliche Magnesit von Hoboken*

ist nach einer quantitativen Untersuchung der Verff. nichts als Arragonit, welcher kaum Spuren von Magnesia enthält. Dies fragliche Mineral findet sich auf Klüften und in hohlen Räumen des Serpentins von Hoboken N. J. als fasrige Masse und nicht selten als feine Krystallnadeln. Aehnliche Krystalle von Staaten-Island und Westchester Pa. hatten dieselbe Zusammensetzung und die letztern, häufig durchsichtig, gehören zu den schönsten Arragonitkrystallen dieser Gegend.

---

*) Aus dem Verlust.

XX.

Ueber Verbindung der beiden Säuren des Selens mit den beiden Quecksilberoxyden und über den Onofrit.

Von

F. Köhler.

(Pogg. Ann. LXXXIX, 146.)

Die Methode der Analyse für die unten anzuführenden Verbindungen war die: das Quecksilber wurde aus der Chloridlösung durch Schwefelwasserstoff gefällt und das im Wasserbad getrocknete $\acute{H}g$ gewogen, das Selen wurde entweder durch schwefligsaures Alkali reducirt oder als selensaure Baryterde bestimmt, das Wasser durch Erhitzen des Salzes in einem Strom trockner Luft und Auffangen in Chlorcalcium. Die hohe Temperatur, bei welcher das letzte Wasser erst entweicht, verleiht der Wasserbestimmung einige Unsicherheit.

1. *Selenigsaures Quecksilberoxydul,* durch Fällung von selenigsaurem Natron mit salpetersaurem Quecksilberoxydul erhalten ist ein weisses, am Licht unveränderliches Pulver, welches bei Erhitzen über 100° ein wenig Wasser abgiebt, strohgelb wird, dann einen gelben Rauch entwickelt und sich theilweis zersetzt, indem Quecksilber und selenige Säure sublimiren. Zuletzt schmilzt es zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit, die sich verhält wie Berzelius es angiebt. In Wasser und kalter Salpetersäure ist es unlöslich, in heisser Salpetersäure löslich, durch Salzsäure wird es unter Ausziehung von Selen, durch Kali unter Abscheidung von Quecksilberoxydul zersetzt. Die Analyse ergab in 100 Th.:

		Berechnet.
79,498	$\dot{H}g$	78,917
20,341	$\ddot{S}e$	21,083

Dieses Salz findet sich wasserfrei als stroh- bis citronengelbe erdige Masse in den Quecksilbererzen von San Onofrio (Mexico), die Gangstücke zu sein scheinen, in denen Kalkspath,

mit zerfressenem Quarz durchwachsen, Schwefelselenquecksilber, Zinnober, Quecksiberhornerz und gediegenes Quecksilber neben dem Onofrit (selenigsaures Oxydul vorkommen. Eine Analyse dieses Mineralgemenges ergab in 100 Th.:

3,529	Onofrit
56,987	Quecksilberhornerz
31,225	gediegenes Quecksilber
4,390	Kalkspath
3,236	Quarz
Spur	Silber.

Saures selenigsaures Quecksilberoxydul entsteht beim Erhitzen des neutralen über seinen Schmelzpunkt (180° C.) Es ist ziegelroth, krystallinisch strahlig, von 7,35 spec. Gew. bei + 13°,5 C. und verhält sich im Allgemeinen wie das neutrale Salz, nur dass es durch kochende Salpetersäure wenig verändert wird. Es bestand in 100 Th. aus:

$$\left.\begin{array}{l} 73{,}507\ \dot{\bar{\mathrm{H}}}\mathrm{g} \\ 26{,}236\ \ddot{\mathrm{S}}\mathrm{e} \end{array}\right\} = \dot{\bar{\mathrm{H}}}\mathrm{g}^3\ddot{\mathrm{S}}\mathrm{e}^4 = 2\dot{\bar{\mathrm{H}}}\mathrm{g}\ddot{\mathrm{S}}\mathrm{e} + \dot{\bar{\mathrm{H}}}\mathrm{g}\ddot{\mathrm{S}}\mathrm{e}^2\ (?)$$

Selensaures Quecksilberoxydul. Der weisse Niederschlag, der beim Vermischen von gelöstem selensauren Natron und salpetersauren Quecksilberoxydul entsteht und wahrscheinlich neutrales Salz ist, zersetzt sich beim Auswaschen, indem er allmählig gelb wird. Nach dem Trocknen wird das Salz am Lichte grau, von Salpetersäure im Kochen wenig angegriffen, von heisser Salzsäure roth durch ausgeschiedenes Selen. Beim Schmelzen verhält es sich wie das saure selenigsaure Salz. Die Analyse ergab in 100 Th.:

$$\left.\begin{array}{l} 78{,}604\ \dot{\bar{\mathrm{H}}}\mathrm{g} \\ 21{,}216\ \dddot{\mathrm{S}}\mathrm{e} \end{array}\right\} = \dot{\bar{\mathrm{H}}}\mathrm{g}^6\dddot{\mathrm{S}}\mathrm{e}^5 = \dot{\bar{\mathrm{H}}}\mathrm{g}^2\dddot{\mathrm{S}}\mathrm{e} + 4\dot{\bar{\mathrm{H}}}\mathrm{g}\dddot{\mathrm{S}}\mathrm{e}.$$

Selenigsaures Quecksilberoxyd erhält man durch Behandlung von Quecksilberoxyd mit seleniger Säure, wenn das Quecksilberoxyd auf nassem Wege dargestellt war. Die Angaben von Berzelius fand K. nicht bestätigt. Er erhielt keine Lösung, sondern ein blassgelbes, amorphes Salz, welches sich schwer selbst in heisser Salpetersäure löste, aber leicht in Salzsäure. Es zerlegt sich beim Erhitzen theilweis unter Ausscheidung von $\ddot{\mathrm{S}}\mathrm{e}$ und Hg, schmilzt dann zu einer braunen in schwefelgelben

Tropfen sublimirenden Flüssigkeit und hinterlässt ein wenig Quecksilberoxyd. Die Analyse ergab in 100 Th.:

		Berechnet.
76,987 $\dot{Hg}$	$= \dot{Hg}^7\ddot{Se}^4 = 3\dot{Hg}^2\ddot{Se} + \dot{Hg}\ddot{Se}$	77,278 $\dot{Hg}$
22,521 $\ddot{Se}$		22,722 $\ddot{Se}$

Basisch selensaures Quecksilberoxyd bildet sich, wenn frisch gefälltes Quecksilberoxyd in heisse Selensäure eingetragen wird. Das noch feuchte Salz hat eine rothe Farbe, das getrocknete wird bräunlich. Es ist in heisser Salpetersäure und in Salzsäure löslich, verliert beim Erhitzen ein wenig Wasser, dann Quecksilber, selenige Säure und selenigsaures Quecksilberoxydul, der Rückstand schmilzt dann unter Sublimation der genannten Körper und erstarrt wieder. Die Analyse lieferte in 100 Th.:

		Berechnet.
15,523 $\dddot{Se}$	$= 2\dot{Hg}^3\dddot{Se} + \dot{H}$	16,212 $\dddot{Se}$
1,205 $\dot{H}$		1,147 $\dot{H}$
82,747 $\dot{Hg}$		82,641 $\dot{Hg}$

Selensaures Quecksilberoxyd ist in der vom vorigen Salz abgegossenen Flüssigkeit gelöst. Man erhält es beim Abdampfen in gelinder Wärme als eine Masse warzenförmiger Krystallgruppen mit concentrisch faseriger Structur, die unter der Luftpumpe zu einem Haufwerk matter schmutzig graugelblicher Körner werden. Mit Wasser zersetzt es sich in das vorige Salz und ein saures, erhitzt schmilzt es, giebt zuerst Wasser ab, dann selenige Säure, Quecksilber, selenigsaures Oxydul und lässt Quecksilberoxyd in Rückstand. Die Analyse ergab in 100 Th.:

59,253 $\dot{Hg}$		59,856 $\dot{Hg}$
35,163 $\dddot{Se}$	$= \dot{Hg}\dddot{Se} + \dot{H}$	35,204 $\dddot{Se}$
4,043 $\dot{H}$		4,980 $\dot{H}$

XXI.
Notizen.

1) Ueber die Aufnahme der unorganischen Salze durch die Pflanzen.

Dr. C. Schulz-Fleeth hat versucht, das scheinbare Wahlvermögen der Pflanzen bei der Aufnahme der unorganischen Salze zu erklären, und zwar auf folgende Art: Denkt man sich der Einfachheit halber eine einzelne mit reinem Wasser gefüllte Pflanzenzelle in einem Salze enthaltenden Wasser, so wird sogleich der Diffusions-Process beginnen, vermöge dessen sich die Flüssigkeiten ins Gleichgewicht zu setzen streben. Wird dann in der Zelle etwas Salz aus der eingedrungenen Lösung niedergeschlagen, so dringt eben so viel desselben Salzes von aussen wieder nach, als innen niedergeschlagen wurde. Die Zelle nimmt daher diejenigen Salze in grösserer Menge auf, welche in grösserer Menge in ihr ausgeschieden werden. Wird Wasser in der Zelle assimilirt, so dringt von aussen nur Wasser ohne Salze ein. Enthält die Zelle organische Substanzen, wie Zucker oder Eiweiss, gelöst, so dringt von aussen Wasser und mit ihm die Salze in dem Verhältniss, wie es dieselben gelöst enthält, ein. Findet sich dann eine grosse Quantität Salze in der Zelle, so müssen diese aus der wässrigen Flüssigkeit ausgeschieden sein. Als ausgeschieden sind nicht nur die in fester Gestalt krystallinisch oder amorph abgelagerten Salze zu betrachten, sondern auch die mit einer festen oder flüssigen organischen Substanz — wenn letztere ihrer Natur nach den Diffusionsprocess mit wässrigen Lösungen nicht unterhalten kann, wie z. B. Oele u. dgl. — verbundenen oder von ihr eingeschlossenen. Auf diese Weise setzt sich in Bezug auf den Salzgehalt die Flüssigkeit in und ausser der Zelle stets ins Gleichgewicht und die Wurzelmembranen lassen immer nur das Salz wieder eindringen, welches in der Zelle verbraucht ist. In den Wasserpflanzen müsste also jene wässrige Salzlösung im Innern der Zelle eben so zusammengesetzt sein, wie das Wasser, worin sie wachsen, und in ihnen müsste sich, da sie durch Verdunstung kein Wasser verlieren, die eigenthümliche Wahlfähigkeit für gewisse Salze ganz beson-

ders herausstellen. Die Analyse der Asche der unter und über dem Wasser vegetirenden Wasserpflanzen ergab aber keinen wesentlichen Unterschied in der Zusammensetzung. Daraus schliesst der Verf., dass beide Pflanzen und auch die Landpflanzen in ganz ähnlichen Verhältnissen rücksichtlich der durch die Wurzeln aufzunehmenden Stoffe sich befinden. Denn wenn gewisse Pflanzen stark Wasser verdunsten, so nehmen sie nach seiner oben erörterten Ansicht nur wieder Wasser auf, und wenn sie Salze assimiliren, so nehmen sie diese auf, auch wenn gleichzeitig kein Wasser mit eindringen kann. Ist aber in einer Zelle keine Bedingung zur Assimilation gegeben, so wird es auch nicht durch Abdunsten von Wasser geschehen. Ist durch Verdunstung des Wassers ein Salz ausgeschieden, so wird dieses rascher ersetzt, als wenn das Salz ohne Wasser aufgenommen werden muss.

Die stärkere Concentration des Pflanzensaftes durch Lösung organischer Stoffe verursacht starkes Nachdringen der Flüssigkeit aus dem Boden und die Verdunstung kann den durch Diffusion verdünnten Saft nicht wieder concentriren (?), weil das verdunstete Wasser wieder ersetzt wird. Aber die Assimilation der organischen Substanzen bewirkt die Verdünnung, welche durch neu entstehende lösliche organische Stoffe wieder vernichtet und dadurch von Neuem Diffusion des Wassers nach Innen verursacht wird. Das ist nach dem Verf. die alleinige Ursache der steten Füllung der Pflanzenräume mit Wasser, nicht die Verdunstung (?). Eben so wenig sollen durch die Verdunstung dem Organismus der Pflanzen fremde (?) Körper in den Zellen angehäuft werden.

Die Verdunstung in den Landpflanzen dient blos dazu, um die Bodenflüssigkeit stärker zu concentriren und die in den Pflanzen stärker verbrauchten Salze nach und nach in der Bodenflüssigkeit wieder anzuhäufen. Denn es muss dadurch „ein stetes Strömen der Aderflüssigkeit nach den Wurzeln der Gewächse hin verursacht werden und es können so wieder wegen der erschwerten Diffusion an den Wurzeln der Pflanzen die Flüssigkeiten concentrirter werden, als die von ihnen nur etwas entfernten. Die Verdunstung zieht daher nicht unmittelbar die Salze in die Pflanzen hinein, sondern nur an deren Wurzeln heran."

Rücksichtlich der für die Pflanzen nothwendigen Salze spricht der Verf. die Ansicht aus, dass wohl diejenigen als nothwendig betrachtet werden müssen, welche zu den in den Zellen zu bildenden organischen Verbindungen in einem nahen bedingenden Zusammenhang stehen und assimilirt worden sind, wobei es aber zu beklagen ist, dass wir von der eigentlichen Beziehung der unorganischen Stoffe zu den einzelnen organischen Pflanzengebilden noch zu wenig unterrichtet sind, denn die blossen Aschenanalysen geben über die wahre Bedeutung der Salze keine genügende Aufklärung.

Zur Unterstützung seiner Ansichten über die Aufnahme der Salze in die Pflanzen hat der Verf. nachstehende Diffusionsversuche angestellt.

Zwei Röhren, mit Schweinsblase verschlossen, wurden gefüllt:

1. Rohr. Mit
   a. 1,677 Wasser, welches 0,074 Chlornatrium enthielt,
   b. 2,466 „ „ 0,289 „ „
2. Rohr.
   a. 1,641 „ „ 0,072 „ „
   b. 2,097 „ „ 0,262 „ „

1. Rohr. tauchten in eine Flüssigkeit von
   a. 93,378 Wasser, 3,84 NaCl und 2,486 $\dot{K}\dddot{S}$
   b. 101,5 „ 1,312 „ „ 0,886 „
2. Rohr.
   a. 93,378 „ 3,84 „ „ 2,486 „
   b. 101,5 „ 1,312 „ „ 0,886 „

Im 1. und 2. Rohr a war der Stand der Flüssigkeit unverändert, als Rohr 1. a nach 48 Stunden und Rohr 2. a nach 8 Tagen untersucht wurde; Rohr 1. a enthielt in 1,002 Lösung 0,006 $\dot{K}\dddot{S}$, Rohr 2. a enthielt 0,073 NaCl und 0,02 $\dot{K}\dddot{S}$.

Rohr 1. b enthielt nach 3 Tagen 2,726 Wasser, 0,074 NaCl und 0,024 $\dot{K}\dddot{S}$.

Rohr 2. b enthielt nach 8 Tagen 2,329 Wasser, 0,043 NaCl und 0,22 $\dot{K}\dddot{S}$.

Rohr 1. wurde mit 1,473 Wasser, 0,016 NaCl und einer Quantität Zucker, Rohr 2. mit 1,737 Wasser, 0,019 NaCl und

etwas weniger Zucker gefüllt, beide in eine Lösung von 25 NaCl und 24 $\dot{K}\dddot{S}$ gestellt. Nach 4 Tagen war in Rohr 1, 0,026 NaCl und 0,014 $\dot{K}\dddot{S}$, nach 7 Tagen enthielt Rohr 2. 0,027 NaCl, 0,014 $\dot{K}\dddot{S}$ und 2,312 Wasser. In Rohr 2. war weniger Wasser eingedrungen als in Rohr 1.

Rohr 1. enthielt 0,518 Zucker und 1,422 Wasser, Rohr 2. 0,5 Zucker und 1,655 Wasser; beide tauchten in eine Lösung, die 1,539 $\dot{K}\ddot{C}$, 0,738 $\dot{K}\dddot{S}$ und 0,442 NaCl und bestimmte Mengen Wasser enthielt. Rohr 1. war diesmal mit Ochsenblase verschlossen; in ihm stieg die Flüssigkeit rascher und es enthielt nach 24 Stunden 2,339 Wasser, 0,251 Zucker, 0,006 NaCl, 0,008 $\dot{K}\dddot{S}$ und 0,017 $\dot{K}\ddot{C}$. Rohr 2. enthielt 2,198 Wasser, 0,465 Zucker, 0,0039 NaCl, 0,0052 $\dot{K}\dddot{S}$ und 0,0099 $\dot{K}\ddot{C}$. Dieser Versuch wurde noch ein Mal angestellt, aber mit der Aenderung, dass beide Röhren gleiche Zuckerlösung enthielten. In den ersten 48 Stunden stieg in der mit Ochsenblase verschlossenen Röhre die Flüssigkeit viel rascher als in der andern. Nach 8 Tagen aber war in Rohr 2 die Flüssigkeit mehr als doppelt so hoch wie in Rohr 1. Aus Rohr 2. war daher viel weniger Zucker ausgetreten.

---

2) *Zusammensetzung des nordamerikanischen Spodumens.*

Die von seiner letzten genauen Analyse des Spodumens (s. d. Journ. LVI, 316) abweichende Zusammensetzung, welche Brush für zwei amerikanische Spodumen-Varietäten von Norwich und Sterling angiebt, veranlasste Rammelsberg (Pogg. Ann. LXXXIX, 144), eine neue Untersuchung anzustellen. Er erhielt dazu von Krantz in Bonn ansehnliche Mengen Spodumen von Sterling, der nicht das schöne frische Ansehen der Krystalle von Utö hatte. Die Exemplare waren weiss, gelblich oder bläulich grau, wenig glänzend, von feinen Spalten durchsetzt und in diesen mit grossen Glimmerblättchen und gelben Flecken von Eisenoxydhydrat überzogen.

Das spec. Gewicht fand R. = 3,073, während Brush für das der Krystalle von Norwich 3,18 angiebt.

Die Analyse lieferte:

	a.	b.	Mittel.		Sauerstoff.	Verhältniss.
$\dddot{Si}$	65,27	—	65,27		33,91	10
$\dddot{\bar{Al}}$	27,28	27,66	27,47		12,83	3,8
$\dot{Ca}$	0,43	0,18	0,30	0,08		
$\dot{Mg}$	0,18	0,03	0,10	0,04		
$\dot{Li}$	—	2,90	2,90	1,59	2,59	0,77
$\dot{Na}$	—	0,44	0,44	0,11		
$\dot{K}$	—	4,54	4,54	0,77		
			101,02			

Die Analyse a. ist mittelst kohlensauren Natrons, b. mittelst Flussspathsäure bewerkstelligt. Die Thonerde enthielt stets etwas Lithion, auch wenn sie gut ausgewaschen war.

Das Sauerstoffverhältniss von $\dot{R}$: $\dddot{\bar{Al}}$: $\dddot{Si}$, welches in den Spodumenen von Utö 1 : 4 : 10 ist, scheint auch hier vorhanden gewesen zu sein, der Kieselsäuregehalt ist derselbe wie in den früher von Hagen und Rammelsberg untersuchten Spodumenen, aber der Sterlinger enthält mehr Kali und weniger Lithion und der Beginn der Glimmerbildung in ihm deutet nach R. darauf hin, dass er in der Zersetzung begriffen ist, wobei Lithion und Natron theilweise ausgelaugt sind. Es scheint, als ob unzersetzter amerikanischer Spodumen nicht anders als der europäische zusammengesetzt ist.

---

3) *Trennung der Thonerde von Chromoxyd.*

Diese Trennung, welche gewöhnlich durch Schmelzen mit einem Gemenge von salpetersauren und kohlensauren Alkalien zu geschehen pflegt, lässt sich nach Dexter (Pogg. Ann. LXXXIX, p. 142) auf diese Weise nicht genau ausführen, weil in der nachmaligen Lösung der Masse in Salpetersäure die vorhandene salpetrige Säure eine Reduction der entstandenen Chromsäure bewirkt, wodurch mit der Thonerde wieder Chromoxyd gefällt wird. Diesem Uebelstand lässt sich auch weder durch Zusatz chlorsauren Kalis zu dem schmelzenden Gemenge, noch durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron und chlorsaurem Kali abhelfen. Die Trennung gelingt nur vollkommen auf folgende Art:

Die Oxyde werden mit dem doppelten Gewicht an salpetersaurem Kali und dem vierfachen an kohlensaurem Natron geschmolzen. Die geschmolzene Masse behandelt man mit kochendem Wasser, setzt viel chlorsaures Kali hinzu und übersättigt schwach mit Chlorwasserstoffsäure. Die Flüssigkeit wird unter fortdauerndem Zusatz chlorsauren Kalis, um die überschüssige Salzsäure zu zerstören, zur dicken Consistenz eingedampft und dann nach der Verdünnung mit Wasser durch kohlensaures Ammoniak gefällt. Die hierbei fallende Thonerde ist völlig frei von Chromoxyd. In einem Versuche, zu welchem der Verf. 43,22 p. C. Thonerde und 56,78 p. C. Chromoxyd genommen hatte, erhielt er 43,56 p. C. Thonerde und 56,21 p. C. Chromoxyd wieder.

---

4) *Zusammensetzung des Zinnkieses.*

Die durch Kudernatsch's und Rammelsberg's Analysen sich ergebende Formel für dieses Mineral $\acute{C}u_2\overset{''}{S}n + \left.\begin{matrix}\acute{F}e \\ \acute{Z}n\end{matrix}\right\}_2\overset{''}{S}n$ hat Kenngott neuerlich durch $\acute{C}u \begin{matrix}\overset{'''}{S}n \\ \overset{'''}{F}e\end{matrix}$ zu ersetzen vorgeschlagen, indem er das vorhandene Zink als eine Beimengung von Zinkblende aus den Zahlen der Analyse ausscheidet. Dann kann man allerdings, Kudernatsch's Analyse umrechnend, die Atomgewichtsverhältnisse der Sesqui-Sulphurete des Eisens und Zinns zu dem des Kupfersulphurets, die 21,15 : 7,45 = 2,84 : 1 sind, als 3 : 1 annehmen und demzufolge den Zinnkies als dem Kupferkies analog zusammengesetzt betrachten $= \acute{C}u\overset{'''}{F}e + \acute{C}u\overset{'''}{S}n$. Aber Rammelsberg fand im Zinnkies von Zinnwald eine weit beträchtlichere Quantität Schwefelzink, als dass er sie blos als Beimengung zu betrachten sich entschliessen könnte und thäte man dies dennoch, so würde sich bei Berechnung der elektronegativen Sulphurete als $\overset{'''}{F}e$ und $\overset{'''}{S}n$ ein Ueberschuss von 2 p. C. Schwefel und ein Verlust von 2,73 p. C. in der Analyse ergeben, denn er fand (s. 2. Supplement z. Handwörterb. der chem. Th. der Mineralogie, p. 179) in 100 Theilen:

28,94	Zinn,	welche	erfordern	11,85	Schwefel	zu	$\overset{\prime\prime\prime}{Sn}$	40,79	$\overset{\prime\prime\prime}{Sn}$
6,80	Eisen,	„	„	5,84	„	„	$\overset{\prime\prime\prime}{Fe}$	12,64	$\overset{\prime\prime\prime}{Fe}$
26,31	Kupfer,	„	„	6,69	„	„	$\acute{Cu}$	33,00	$\acute{Cu}$
6,93	Zink,	„	„	3,43	„	„	$\acute{Zn}$	10,36	$\acute{Zn}$
0,41	Blei,	„	„	0,07	„	„	$\acute{Pb}$	0,48	$\acute{Pb}$
29,89	Schwefel			27,88	Schwefel			97,27	
99,28									

Auch aus dem wechselnden Eisengehalt des Zinnkieses schloss Rammelsberg, dass ein Theil des Eisens darin durch Zink ersetzt werde. Um jedoch Kenngott's Vorschlag zu würdigen, hat Rammelsberg (Pogg. Ann. LXXXVIII, p. 603) die Analyse des Zinnkieses wiederholt. Eine möglichst rein ausgesuchte Probe, die sichtlich ein wenig Blende enthielt, gab in 100 Th.:

Schwefel	28,40
Zinn	24,27
Kupfer	28,04
Eisen	6,16
Zink	9,24
Blei	4,39
	100,50

Würde hiernach Eisen, Kupfer, Zink und Blei als $\acute{Fe}$, $\acute{Cu}$, $\acute{Zn}$ und $\acute{Pb}$ und Zinn als $\overset{\prime\prime}{Sn}$ berechnet, so verhalten sich die Schwefelmengen des $\overset{\prime\prime}{Sn}$ zu denen der andern Schwefelmetalle = 13,25 : 15,88. Nach der Formel $\acute{Cu}_2\overset{\prime\prime}{Sn} + \genfrac{}{}{0pt}{}{\acute{Fe}}{\acute{Zn}}\overset{\prime\prime}{Sn}$ sind aber für $\overset{\prime\prime}{R}$ und $\acute{R}$ gleiche Mengen Schwefel erforderlich, es ist also etwas zu viel (0,98) Schwefel vorhanden, welcher wahrscheinlich mit Zink verbunden und als Zinkblende beigemengt ist. Berechnet man aber nach Kenngott's Formel mit Ausschliessung des Schwefelzinks die Schwefelmengen für $\overset{\prime\prime\prime}{Sn}$, $\overset{\prime\prime\prime}{Fe}$ und $\acute{Cu}$, so erhält man ein Verhältniss von den $\overset{\prime\prime\prime}{R}$ zu $\acute{Cu}$ = 14,12 : 7,11 = 2 : 1. Addirt man dann zu den 14,12 + 7,11 Schwefel noch den zum $\acute{Zn}$ und $\acute{Pb}$ gehörigen Schwefel, nämlich 4,56 + 0,68 hinzu, so hätte die Analyse nur 26,47 Schwefel geben dürfen.

Trotz dessen hält Rammelsberg die Formel Kenngott's für annehmbar, wenn man allgemein $\overset{\prime}{R}\,\overset{\prime\prime\prime}{\bar{R}}$ schreibt und die ältere Formel $\overset{\prime}{R}_2\overset{\prime\prime}{R}$, dann haben beide das mit einander gemein, dass in ihnen ein Verhältniss der Metalle zum Schwefel $= 3 : 4$ ist. Nur muss man in jenem Fall $\overset{\prime}{\bar{Cu}} = \overset{\prime}{R}$ betrachten und das Zink nicht vernachlässigen.

Schliesslich hält Rammelsberg es für wahrscheinlich, dass $\overset{\prime}{Fe}$ und $\overset{\prime\prime\prime}{\bar{Fe}}$, $\overset{\prime}{Sn}$ und $\overset{\prime\prime\prime}{\bar{Sn}}$ gleichzeitig vorhanden seien und dann würde die specielle Formel des Zinnkieses

$$\left.\begin{array}{l}\overset{\prime}{\bar{Cu}}\\ \overset{\prime}{Sn}\\ \overset{\prime}{Fe}\\ \overset{\prime}{Zn}\end{array}\right\}\left\{\begin{array}{l}\overset{\prime\prime\prime}{\bar{Sn}}\\ \overset{\prime\prime\prime}{\bar{Fe}}\end{array}\right.$$

und die Aequivalente des $Sn : \bar{Cu} : (Fe + Zn) = 1 : 1 : 1$.

Der Zinnwalder Zinnkies unterscheidet sich also vom Cornwaller dadurch, dass in ihm die Hälfte des Eisens durch Zink ersetzt ist.

---

5) *Verbreitung des Goldes.*

In einem Briefe an Francis theilt John Percy (Phil. Magaz. V, 310, April 1853) mit, dass er in allen Varietäten britischen und fremden *Bleis* sowohl als in der *Bleiglätte*, *Mennige*, *Bleiweiss* und *Bleizucker* merkliche Quantitäten Gold gefunden habe; eben so im käuflichen *Wismuth*. Die genauern Mittheilungen erfolgen später, da die Untersuchung einer grossen Anzahl der natürlichen Mineralien im Gange ist.

---

6) *Ueber die relative Wärmeleitungsfähigkeit einiger Felsarten*

hat G. v. Helmersen (Pogg. Ann. LXXXVIII, 461) Versuche angestellt, welche Quarz, Glimmerschiefer, Aphanitporphyr, Marmor, Serpentin, Sandstein und grauen Kalkstein umfassen.

Die Felsarten waren in rectanguläre Stangen von 18 engl. Zoll Länge und $1\frac{1}{2}$ Zoll im Durchmesser geschnitten. Auf einer der Längsflächen waren in je $2\frac{5}{8}$ Zoll Entfernung von einander cylindrische Löcher gebohrt, die mit Quecksilber gefüllt wurden und das Thermometer aufnahmen. Um ungleiche Wärmestrahlung möglichst zu verhindern, wurden alle Substanzen mit einer und derselben dunkeln Wasserfarbe überstrichen. Die Erwärmung geschah durch siedendes Wasser, in welchem das eine Ende der Stange während der Dauer des Versuchs sich befand; der dazu dienende Apparat war ein durch eine Spirituslampe erwärmtes Metallgefäss, in dessen Deckel zwei Oeffnungen sich befanden, eine zum Entweichen des Wasserdampfs und Nachgiessen von Wasser, die andere zur Aufnahme eines Thermometers. Die Stangen lagen horizontal, an zwei Stellen von einem Holzgerüst unterstützt und waren durch Pappwände mit dazwischen gelegter Baumwolle gegen die Einwirkung des benachbarten Feuers geschützt; jede Stange tauchte genau um dasselbe Maass in den Wasserbehälter.

Nachdem die Thermometer eingestellt, wurde das Gefäss mit siedendem Wasser gefüllt und die Temperatur an den Thermometern von 5 zu 5 Minuten abgelesen, bis kein Steigen mehr eintrat. Die Temperatur im Zimmer war constant, die Thermometer unter einander übereinstimmend.

Nachstehende Tabelle giebt die Resultate der Versuche:

Substanz.	Fundort.	Temperatur des Zimmers. °R.	Temperatur des siedenden Wassers. °R.	Höchste Temperatur, welche die in d. Stangen befindlichen Thermometer erreichten. °R.				Erforderliche Zeit, um eine constante Temperatur zu erreichen. Minuten.	Temperaturunterschied der Luft u. des erwärmten Endes der Stange. °R.
				1	2	3	4		
1. Weisser Quarz (Gangquarz)	Quellgegend des Flusses Tscharysch (Altai)	14°,6	80,1	27,05	19,4	16,7	15,7	115	12,45
2. Glimmerschiefer (quarzreich)	Beim Dorf Slüdänka im Altai	14,1	80,3	25,6	18,2	15,8	14,8	90	11,5
3. Granit (feinkörnig, mit rothem Feldspath, grauem Quarz u. wenig Glimmer)	Smeïnogorsk im Altai	15,1	80,3	23,7	17,5	15,9	15,1	120	8,6
4. Marmor (weiss, feinkörnig)	Am Fluss Loktewka (Altai)	15,0	80,1	23,1	17,1	15,85	15,4	140	8,1
5. Aphanitporphyr (mit kl. Albitkrystallen)	Am Fluss Tscharysch im Altai	14,55	80,2	23,1	16,75	15,3	14,9	145	8,55
6. Serpentin (harter)	Kolywansche Schleiferei im Altai	14,75	80,2	22,6	16,9	15,7	15,2	160	7,85
7. Sandstein (feinkörnig, m. thonig.-kalkigem Bindemittel)	Mungatscher Steinbruch im Altai	13,8	80,2	22,5	16,1	14,85	14,5	150	8,7
8. Kalkstein (dicht, grau)	Ufer der Korbelicha bei d. Silbergrube Petrowska im Altai	14,15	80,2	21,9	16,25	14,9	14,5	140	7,75

7) *Vorkommen des Manganspaths in Nassau.*

Sandberger theilt darüber Folgendes mit (Pogg. Ann. LXXXVIII, 491):

In der mächtigen Feldspathporphyrmasse, nahe beim Dorfe Oberneisen, unweit Diez, sind äusserst reiche Lager von Braun- und Rotheisenstein entdeckt. Die Verhältnisse der Lagerung weisen auf Ausscheidung der Erze aus dem Porphyr selbst hin. Mitten unter dem Rotheisenrahm, der einen grossen Theil jener Lagerstätten bildet, finden sich feste Knollen halb zersetzten braunen Porphyrs, auf dessen Klüften und Drusen himbeerrothe Krystalle von Manganspath (Breithaupt's *Himbeerspath*) in Begleitung von Psilomelan sitzen. Die Krystalle des Manganspath sind spitze Rhomboëder mit der Endfläche (Neigung der Polkanten 68°).

Ausser in diesen Krystallen kommt der Manganspath bei Oberneisen auch in warzigen und traubigen Gestalten, öfters strahlig vor, Spaltbarkeit parallel dem Grundrhomboëder, Flächen meist gekrümmt. Spaltungsflächen Perlmutter- bis Glasglanz. Strichpulver rein weiss. Ist das Mineral in Zersetzung begriffen, so wird die Farbe rothbraun bis braun, Strich gelbbraun, ohne Zerstörung der Krystallform. Behandelt man solche Masse mit Salzsäure, so entwickelt sich reichlich Chlor, beim Glühen entweicht Wasser. Es erscheint alsdann das Mineral als Pseudomorphose von Manganit nach Manganspath.

---

8) *Fast reines Stickoxydulgas*

bildet sich nach Smith (Sillim. Amer. Journ. Vol. XV, p. 240) wenn bei einer ziemlich niedrigen Temperatur Salpetersäure auf Salmiak wirkt. Er hat diese Thatsache schon früher veröffentlicht (s. dies. Journ. LVIII, 318) und theilt nun quantitative Versuche darüber mit. 2 Grm. Salmiak wurden in einem mit Waschflasche verbundenen Glaskolben mit $^1/_2$ Unze Salpetersäure übergossen und schwach erwärmt. Unter 60° C. trat schon Gasentwickelung ein und bei 72° war dieselbe sehr stürmisch; etwas rothe Dämpfe zeigten sich im Kolben. Das aufgefangene Gas

betrug 1008 CC., es roch nach Chlor, verbreitete an der Luft keine rothen Dämpfe, fachte einen glimmenden Docht zum Brennen mit Flamme an und unterhielt überhaupt das Verbrennen mit grosser Lebhaftigkeit.

Bei einem andern Versuch wurden die Gase in verschiedenen Stadien der Zersetzung über heissem destillirten Wasser aufgefangen und mit Kalilösung geschüttelt. Das in letztere übergegangene Chlor betrug vom Gesammtvolum des Gases im Beginn $^1/_{57}$, in der Mitte $^1/_{29}$ und gegen das Ende des Zersetzungsprocesses $^1/_{16}$. Das Gas löste sich fast vollkommen in Wasser auf, nur eine geringe Quantität Stickstoff und atmosphärische Luft blieb zurück. Salpetrige Säure bildet sich während der ganzen Zersetzung, wenn concentrirte Salpetersäure angewendet wird, bei Anwendung von verdünnter Säure dagegen nicht, und das Gas entweicht leicht bei 100° C.

Die Art der Zersetzung, welche bei diesem Process vor sich geht, ist merkwürdig und ungewöhnlich. Man könnte erwarten, dass aus NH_3HCl und $\dddot{N}$ sich $\dot{N}$, N, Cl und $4\dot{H}$ bildeten. Dies geschieht aber nur zu einem sehr geringen Theil und die hauptsächlichste Zersetzung geschieht in Wasser, Stickoxydul und Chlorwasserstoff, so dass NH_3HCl und NO_5 als Produkte $2\dot{N}$, $3\dot{H}$ und HCl liefern.

---

9) *Das Vorkommen der Borsäure,*

welche H. Rose in den Wässern von Aix, in Savoyen, Fresenius (dies. Journ. LV, 163) im Kochbrunnen zu Wiesbaden, Wildenstein (dies. Journ. LV, 165) in der Kaiserquelle zu Aachen, Bouis (dies. Journ. LVIII, 375) in den warmen Wässern von Olette (östl. Pyrenäen) nachgewiesen haben, hat Filhol (*Compt. rend. XXXVI, 327*) mit Hülfe des Rose'schen Reagens auch in den Schwefelwässern von Bagnères-de-Luchon, Barèges, Canterets, Bonnes und Labanère entdeckt, ferner in dem Wasser von Vichy, worin sie nach der Ansicht des Verf. in grösserer Menge enthalten zu sein scheint, als in den erst genannten Wässern, dies beweist, dass die Borsäure nicht, wie

Benis glaubt, nothwendig von granitischen Boden herstammen muss.

Der Verf. hat ferner in einigen Feldspathen der Pyrenäen und in den Pegmatiten des Departements Aveyron, Spuren von Borsäure gefunden. Endlich hat Filhol in mehreren käuflichen Kalisorten und in einem kohlensauren Kali, das sich derselbe aus gewöhnlicher Holzasche dargestellt hatte, Borsäure nachgewiesen. Dieselbe scheint sonach sehr häufig, wenn auch nicht immer, die Kieselsäure zu begleiten, so dass man sie sehr wahrscheinlich in allen an Kieselsäure reichen Wässern auffinden wird. Spuren von Borsäure können daher nicht genügen zu beweisen, dass diese Wässer verborgenen Vulkanen ihre Entstehung verdanken, da man sie in der Asche vieler Pflanzen findet, die auf einem von Bergen sehr weit entfernten Boden, ohne alle Anzeichen von Vulkanismus, wachsen.

S. Baup hat ferner mittelst des Rose'schen Reagens in den *Salzmutterlaugen von Bex* Borsäure aufgefunden. (*Journ. de pharm. et chim. XXXIII, 43. Jan. 53.*) Durch dieselben Mutterlaugen, welche keine grüne Färbung der Flamme beobachten liessen, wurde ein darin eingetauchtes Curcumäpapier nach Zusatz von Salzsäure und Trocknen bei der Siedetemperatur des Wassers roth gefärbt. Ein Theil der Mutterlauge, in einer Retorte mit Schwefelsäure destillirt, setzte im Halse des Gefässes ein geringes Sublimat ab, was sich als Borsäure erwies.

---

10) Schwefelsaures Kali in grossen Krystallen

erhält man nach Ungerer (Polytechn. Journ. 2tes Märzheft 1853) aus einer heiss gesättigten Lauge, welche neben schwefelsaurem Kali noch Chlornatrium enthält, wenn dieselbe langsam erkaltet, bei einer Temperatur über +4°. Unter +4° erhält man viel Glaubersalz. Die günstigste Temperatur ist 8—10°. Durch Abgiessen der Lauge und Zugiessen von frischer Lösung erhält man die Krystalle des schwefelsauren Kali von Haselnussgrösse. Die Form der Krystalle weicht von der gewöhnlichen ab. Das aus Wasser krystallisirte schwefelsaure Kali tritt stets in scheinbaren Dihexaëdern mit selten abgestumpfter Spitze oder in geschobenen

vierseitigen Säulen auf; das aus Chlornatriumlösung krystallisirende jedoch immer als scheinbare Dihexaëder mit Säulenflächen, abgestumpfter Spitze und zwei Zuschärfungen der Dihexaëderspitze. Beim Losschlagen der Krystalle aus den hölzernen Krystallisirgefässen phosphoresciren sie stark. Der Grund der Bildung grosser Krystalle unter den angegebenen Umständen mag theilweise darin liegen, dass die Salze zum Theil als Chlorkalium und Glaubersalz in Lösung sind und sich erst während des Erkaltens zu schwefelsaurem Kali und Chlornatrium anordnen, da sich bei der herrschenden Temperatur und dem Concentrationsgrade nur schwefelsaures Kali ausscheiden kann.

---

11) Trennung des Mangans von Eisen und Nickel

nach Dr. T. Schiel (Sillim. Amer. Journ. Vol. XV, 275). — Wenn ein Strom Chlorgas durch eine Lösung, welche Manganchlorür und essigsaures Natron enthält, geleitet wird, so zersetzt sich das essigsaure Manganoxydul unter Bildung von Mangansuperoxyd und alles Mangan scheidet sich völlig aus. Eisen und Nickel verändern sich unter diesen Bedingungen nicht, Kobalt aber fällt als Oxyd heraus.

---

12) Ueber weiche Erde (terre molle).

Mit diesem Namen bezeichnet Barreswil (*Journ. de pharm. XXII, 444. Dec. 52*) eine Masse zum Modelliren, welche nicht trocknet und welche der Bildhauer verlassen kann, ohne sie zu befeuchten oder mit feuchten Tüchern einzuhüllen. Man erhält sie, indem man die Erde mit einer concentrirten Lösung von Glycerin tränkt. Versuche damit haben sehr befriedigende Resultate gegeben.

---

12) *Methode zur Untersuchung auf organische Gifte.*

Ch. Flandin (*Compt. rend. XXXVI, 517*), davon ausgehend, dass die organischen Gifte eben so wie die unorganischen nicht assimilirbare Stoffe sind, dass sie durch Absorption in den Organismus dringen und durch ihre Anwesenheit (*action de présence*) wirken, (welche Ansichten der Verf. in seinen *Traité de poisons* weiter entwickelt), gründet darauf ein Verfahren, die in den Körper aufgenommenen und unveränderten Giftstoffe nachzuweisen.

Man mischt die animalischen Substanzen, welche die organischen Alkaloide (Morphin, Strychnin, Brucin etc.) enthalten sollen, mit 12 p. C. ihres Gewichts Kalk oder wasserfreiem Baryt und zerreibt das Gemenge in einem Mörser; man erhitzt es hierauf bei 100° bis zur vollständigen Austrocknung, reibt die Masse äusserst fein und zieht sie gepulvert bis drei Mal mit wasserfreiem kochenden Alkohol aus und filtrirt nach dem Erkalten. Das wenig gefärbte Filtrat enthält nun die gesuchten Substanzen und die Fette oder in Alkohol löslichen Harze. Der Alkohol wird abdestillirt oder langsam verdampft, der trockne Rückstand wird in der Kälte zur Entfernung der Fette mit Aether ausgezogen. Wenn der zu suchende Stoff in Aether nicht löslich ist (Morphin, Brucin, Strychnin), bleibt er im Rückstande isolirt zurück und man kann ihn durch Filtration oder einfache Decantation trennen. Ist er in Aether löslich, so muss man den Alkoholrückstand oder die ätherische Lösung mit einem besonderen Lösungsmittel für die Basen, z. B. mit Essigsäure behandeln und die Base aus der Lösung mit Ammoniak fällen. Im letztern Falle muss sich der Chemiker nach der Natur und den bekannten Eigenschaften der Körper, um die es sich handelt richten, um sie zu isoliren und aufzufinden.

100 Gran animalische Substanz wurden mit 1 Grn. oder 0,05 Grm. Morphin, Strychnin, Brucin gemengt und in der angegebenen Weise behandelt; es konnten wägbare Mengen dieser letztern Substanzen in ganz reinem Zustande ausgezogen werden. Dasselbe Resultat wurde erhalten, als rohes Opium, Laudanum, ein Decoct von *Nux vomica* oder falsche Augusturarinade den animalischen Stoffen beigemengt worden war.

Um sich jedoch von der Sicherheit des Verfahrens zu über-

zeugen, vergiftete der Verf. Thiere mit den möglichst geringsten Mengen Opium und Morphin, *Nux vomica* und Strychnin u. s. w. und es liess sich das Gift in dem Inhalte des Magens und Darmkanals, einige Mal sogar in Organen, in welche das Gift durch Absorption übergegangen war, auffinden.

In einem besondern Versuche wurden 2 Grn. oder 10 Centigrm. Morphin mit 100 Gran Fleisch gemengt und 2 Monate lang der Fäulniss überlassen; nach dieser Zeit konnten mittelst obiger Methode noch mehrere Centigrm. Morphin aus den zersetzten Thiersubstanzen gewonnen werden.

Aus diesen Versuchen schliesst der Verf., dass es nicht unmöglich ist, in gerichtlichen Vergiftungsfällen die ursprünglichen toxikologischen organischen Substanzen aufzufinden, dass diese Substanzen sowohl an den Stellen, mit welchen sie in Berührung gekommen sind, als auch in den Organen, in welche sie durch Absorption gelangten, gefunden werden können, dass die Fäulniss der animalischen Stoffe, selbst wenn sie schon weit vorgeschritten ist, die Zerstörung oder Zersetzung der Gifte nicht nothwendig veranlasst.

Obige Methode beruht übrigens, wie der Verf. bemerkt, auf den bekannten Thatsachen, dass die eiweissartigen Stoffe oder Proteïnsubstanzen unter 100° coagulirt und demzufolge in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich werden; dass wasserfreier Kalk und Baryt dieselbe Wirkung haben, ausserdem aber die Farbstoffe oder färbenden Substanzen gänzlich verändern. Alkohol und Aether werden wegen ihrer Affinität zu Fetten angewendet und man kann sich des einen oder des andern bedienen, um diese Substanzen, so wie die Wachse und Harze abzuscheiden.

---

14) Ueber die chemischen Vorgänge bei der Photographie auf Papier und Glas

hat Dr. J. Schnauss in Jena einige Versuche ausgeführt. Er brachte verschieden präparirte Papiere in die Camera obscura; 1) ein mit blossem Jodsilber imprägnirtes Papier, das 20 Stunden lang in viel destillirtem Wasser gelegen hatte; 2) ein blos mit salpetersaurem Silber getränktes; 3) ein in einem Gemenge von

salpeters. Silber und etwa 2 Gewichtsth. Essigsäure getränktes Papier; 4) ein wie nach 3 bereitetes, auf das aber mit der Silberlösung zugleich etwas Gallussäure aufgetragen war; 5) ein mit reinem Jodsilber getränktes und getrocknetes Papier, das mit neutraler Lösung von salpeters. Silber bestrichen war. Diese Platten wurden bei gleich starker Beleuchtung (indirectes Sonnenlicht) desselben Objects (einer weissen Statue) in gleicher Entfernung von dem Objectivglase der Camera 100 Secunden der Wirkung des Lichts ausgesetzt. 1) zeigte beim Herausnehmen nach mehrstündiger Einwirkung von Gallussäure keine Lichtwirkung oder Schwärzung; 2) war unverändert, Gallussäure bewirkte sogleich eine allgemeine Zersetzung des Silbersalzes, indem sich das ganze Papier bräunte; 3) zeigte weder ohne noch mit Gallussäure ein Lichtbild, letztere brachte auch nach stundenlanger Einwirkung im Dunkeln keine Reduction hervor; 4) verhielt sich wie die vorhergehenden. Auf 5 trat nach Behandlung mit Gallussäure und etwas Eisessig ein deutliches Bild hervor; die Essigsäure verhindert hierbei die Reduction des Silbersalzes auf den vom Lichte nicht getroffenen Stellen.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass Jodsilber und salpetersaures Silber zusammen die eigentlich empfindliche Schicht bilden; die Hauptbedingung einer gegen das Licht möglichst empfindlichen Schicht auf Papier oder Glas besteht also darin, dass das Licht erst durch eine Schicht salpetersauren Silbers in Wasser dringen muss, bevor es auf das Jodsilber gelangt. Diese Schicht Silberlösung muss während der Reduction durch geeignete Substanzen auf dem Papier bleiben, indem sich *das aus der Silberlösung reducirte Silber auf die von dem Lichte getroffenen Stellen des Jodsilbers niederschlägt.* Wird die Silberlösung nach der Exposition abgewaschen, so erzeugt Gallussäure kein Bild mehr.

Die Wirkung der Essigsäure beruht nach der Ansicht des Verf. darauf, dass sie an den vom Lichte nicht getroffenen Stellen jeden basischen Einfluss fern hält. Zusatz von Alkali oder eines löslichen *neutralen* Salzes, z. B. essigsauren Ammoniaks oder essigsauren Kalks zur Gallussäure verstärkt die Reductionsfähigkeit der Gallussäure; eine nicht grade concentrirte Lösung von essigsaurem Kalk besitzt wie Laborde gezeigt hat, die Eigenthümlichkeit, eine 20 Mal grössere Menge

Gallussäure aufzulösen, als eine gleich grosse Menge Wasser. Dass Zusatz einiger Tropfen eines Gemenges von salpeters. Silber und Essigsäure zur Gallussäure die Wirkung der Gallussäure erhöht, ist durch Vermehrung von reducirtem Silber auf den vom Lichte getroffenen Stellen zu erklären. Aehnlich wie Essigsäure wirken einige schwere Metallsalze, deren Basen schwer lösliche oder unlösliche Verbindungen mit Gallussäure geben, z. B. salpeters. Zink, salpeters. Blei; sie verlangsamen die Reduction durch Gallussäure.

Dieselben Wirkungen der Essigsäure kehren bei Anwendung von Eisenoxydulsalzen wieder. Ohne diese Säure wirken aber die Salze so kräftig reducirend, dass, wie nach dem Talbot'schen Verfahren (dies. Journ. LV, 280), schon während der Exposition die reducirende Einwirkung beginnt, so dass das Bild beim Herausnehmen schon einigermaassen sichtbar ist. Dasselbe zeigt sich aber auch, wenn man bei der ursprünglichen Bereitungsart des Papiers der essig-salpetersauren Silberlösung einige Tropfen Gallussäure hinzufügt.

(Archiv d. Pharm. LXXIV, 1.)

---

15) *Zwei Cystinharnsteine*

sind von Jul. Müller, Hospital-Apotheker in Breslau, beschrieben worden, deren einer, von einem 73jährigen Mann, 280,90 Gran, der andere von einem $6^1/_2$jährigen Knaben, $268^3/_4$ Gran wog. Ersterer war von der Grösse einer grünen Wallnuss, innen hohl und hatte, in einem weiten Raum eingeschlossen, einen frei liegenden Kern von der Grösse einer Saubohne, 39 Gran schwer, aus *reinem Cystin* bestehend. In der Schale, welche an der einen Seite 2 bis 3 Linien, an andern Stellen bis zu $^1/_2$ Zoll dick war, konnten folgende 4 Schichten unterschieden werden: 1) eine innere netzadrige von weissgelblicher Farbe, 2) eine Schicht sehr weissen Cystins, 3) eine den ganzen Stein umschliessende sehr dünne Schicht von ganz *schwarzer* Farbe und 4) schön weiss krystallisirtes Cystin. Die schwarze Schicht, welche der Verf. anfänglich für Schwefeleisen hielt, entwickelte mit Salzsäure Schwefelwasserstoff, doch zeigte sich schliesslich mit Rhodankalium keine Reaction auf Eisen.

Der zweite, von 1,58 spec. Gewicht, war eiförmig, flach gedrückt und von gelblich weisser Farbe; auf dem Längsdurchschnitt zeigte er ein verworren krystallinisches Gefüge, an der Peripherie eine weisse Schicht. Die Analyse eines Stücks der Concretion gab folgende Zusammensetzung:

Harnsaures Ammoniak	26,25
Harnsäure	2,50
Cystin	55,55
Phosphors. Ammoniak-Talkerde mit Spuren von phosphors. Kalk	7,50
Wasser	7,50
	99,30

Das Cystin zeigte sich nach Abscheidung der übrigen Substanzen durch Verdunsten der Lösung in Ammoniak als weisse, mikroskopische, sechsseitige Tafeln. Eine Lösung in Salpetersäure hinterliess einen *gelben* Rückstand, beim Verbrennen entwickelte es einen eigenthümlichen, stechenden Geruch; beim Erhitzen mit Aetzkali und essigsaurem Blei bildete sich Schwefelblei.

Die äussere Schicht des Steins enthielt weniger Cystin und ungefähr drei Mal so viel phosphorsaure Ammoniak-Talkerde.

Im Harn des genesenen Knaben fand sich ungefähr 8 Wochen nach der Operation wieder Cystin, viel Kochsalz und Harnstoff, wenig Harnsäure; der Harn reagirte stark alkalisch.

Der Verf. glaubt, dass das Cystin, eben so wie die Harnsäure, durch phosphors. Natron im Harn gelöst werde; nach einem Versuche desselben ist es in phosphors. und pyrophosphorsaurem Natron löslich, wird aber durch Essigsäure sofort ausgeschieden.

(Archiv d. Pharm. LXIX, 297 u. 328.)

---

16) *Ueber die sogenannte Meergeile*

aus der Nähe des Dümmer-Sees ist von F. Wuth, Apotheker zu Diepholz, eine chemische Untersuchung angestellt worden. Diese Substanz ist aus einem Bruche (oder Sumpfe) unweit des Dümmer-Sees ausgegraben. Sie besitzt im frischen Zustande eine mehr oder weniger gallertartige Beschaffenheit und einige

Elasticität, ist schlüpfrig anzufühlen, von grau-weisser Farbe und 1,118 spec. Gewicht. Im Innern enthält sie viel Ueberreste von Pflanzen, wie es scheint von *Arundo phragmites* und *Comarum palustre*. Lufttrocken bildet sie derbe, sehr harte, graulich-weisse Massen, die keine lamellenartige Absonderung zeigen, wie die Meerzeile aus dem Dümmer-See. Spec. Gew. 1,30 — 1,40. Durch Austrocknen bei 40—50° R. verlor die frische Substanz 80 p. C. an Gewicht.

Sie löste sich im frischen Zustande in siedendem Wasser theilweise auf. In verdünnter Salzsäure löste sie sich unter Entweichung von Kohlensäure mit Zurücklassung einer gallertartigen Masse von dem Volumen der angewendeten frischen Meergeile auf. Diese gallertartige Substanz löste sich bei anhaltendem Kochen in viel Wasser fast vollständig auf; durch Eindampfen der erhaltenen Flüssigkeit bei gelinder Wärme entstand eine dickliche, schleimige Auflösung, die nach 24 Stunden noch nicht gelatinirt war. Alaunlösung gab in dieser Flüssigkeit erst nach 24 Stunden dichte, weisse Flocken, Bleizuckerlösung gab sofort einen Niederschlag, bei Zusatz von Chlorwasser bildeten sich weisse Flocken, Gallustinctur und Alkohol bewirkten nach längerer Zeit Niederschläge. Aus diesem Verhalten schliesst der Verf., dass diese Substanz mit der organischen Substanz aus den Fischschuppen übereinstimmt.

Auf Platin erhitzt schwärzte sich die getrocknete Meergeile unter Verbreitung eines eigenthümlichen sehr schwachen empyreumatischen Geruchs. Stärker erhitzt entzündete sie sich, brannte mit heller Flamme und hinterliess einen weissen Rückstand. Mit Aetzkalk zusammengerieben zeigte sich kein starker Geruch nach Ammoniak, ein mit Salzsäure befeuchteter Glasstab bildete aber deutliche weisse Nebel. Durch Einäschern der getrockneten Meergeile wurden 54 p. C. Asche erhalten.

Nach den Versuchen des Verf. enthält die Meergeile einen Farbstoff, ähnlich dem in den Krebsschalen und in manchen Conchylien enthaltenen. Der Rückstand einer Lösung in siedendem, höchst rectificirtem Weingeist, welcher sich wie Pflanzenwachs verhielt, scheint den Farbstoff zu enthalten.

Die Analyse der Asche und der organischen Substanzen ergab für die Meergeile aus der Nähe des Dümmer-Sees folgende Zusammensetzung:

Kieselerde	3,00
Thonerde	0,10
Eisenoxyd	2,00
Manganoxyd	0,20
Kohlensaure Kalkerde	44,57
„ Talkerde	1,97
Schwefelsauren Kalk	2,12
Phosphorsäure (an Eisenoxyd gebunden)	0,37
Humussäure	3,50
Humuskohle	3,00
Grünes Pflanzenwachs	2,33
Ammoniak	0,16
Thierische Gallerte u. Pflanzenüberreste	36,68
	100,00

Die Bildung der Meergeile geht nach der Ansicht des Verf. in der Art vor sich, dass durch Strömungen (die Hunte fliesst mitten durch den Dümmer-See) und Wellen die schweren Theile von verwesten und halb verwesten Fischen, Conchylien, Excrementen von Vögeln, verbunden mit Pflanzen etc. sich nach und nach schichtenweise zu einer gewissen Höhe in den Vertiefungen des Sees ansammeln und später mit Sand und Schlamm bedeckt werden. Durch Alter und anhaltenden Druck verwandeln sich die genannten Theile zu einer immer mehr compacten Masse, die man Meergeile nennt.

Nach dem Verf. ist die Meergeile ein vorzügliches Düngmittel für thonhaltigen oder moorigen Boden (Wiesen).

(Archiv d. Pharm. LXXI, 138.)

---

17) *Berichtigung.*

Am Schlusse seiner Notiz über die Formel der Moringerbsäure (dies. Journ. Bd. LVII, S. 442) findet sich Herr Wagner veranlasst, sein Urtheil auszusprechen über die Geschichte meiner Entdeckung, dass die Gerbsäure eine mit Kohlehydrat gepaarte Verbindung sei. Er sagt nämlich: „Die Ansicht, dass die Gerbsäure mit Kohlehydrat gepaarte Gallussäure sei, ist übrigens keine neue. Mulder sprach schon 1847 aus, dass die Gerbsäure eine mit Gummi gepaarte Gallussäure sei (*Scheik. Onderz. IV, p. 639*)*).

*) Dies. Journ. XLVIII, 95.

Zur Vermeidung falscher Schlüsse, die man aus dieser Acusserung ziehen könnte, erlaube ich mir die betreffende Stelle aus Mulders (ganz richtig angeführter) Abhandlung hier zu wiederholen: „Braconnot hat bei der Gährung von Galläpfeln die Bildung von Alkohol bemerkt. Man kann diesen Alkohol nicht von in der Gerbsäure enthaltenem Zucker ableiten, weil Gerbsäure bei 250° noch keine brenzlichen Produkte liefert, während Zucker über 220° eine bedeutende Menge davon giebt. Pelletier hat gefunden, dass Gallussäure, mit Gummi gemengt, Leim niederschlägt. Diese wichtige Bemerkung ist vollkommen genau, aber der Niederschlag unterscheidet sich von dem Gerbstoff-Leim dadurch, dass er weniger zusammenhängend ist. Ueberhaupt giebt es viele Stoffe, welche Leim fällen, z. B. die sogenannten künstlichen Gerbstoffe, die durch Einwirkung von Salpetersäure entstanden sind, so dass wir die Vorstellung aufgeben müssen (*zoodat vy de voorstelling mogen vaarwel zeggen*), dass Gerbsäure Gallussäure und Gummi enthalten soll. Gummi wird auch schon bereits bei 180° in brenzliche Produkte verwandelt."

Man sieht hieraus, dass Mulder bei seiner Untersuchung der Gerbsäure gerade zu dem entgegengesetzten Resultat kommt, welches ihm Herr Wagner zuschreibt. Für den mit den Ansichten über die Constitution der Gerbsäure vertrauten Chemiker ist es übrigens bekannt, dass Mulder die Bildung der Gallussäure aus Gerbsäure durch Eintreten von Wasser zu erklären glaubte, nach der Gleichung:

$$\underbrace{C_{28}H_{10}O_{18}}_{\text{Gerbsäure}} + 2HO = \underbrace{2(C_{14}H_{12}O_{10})}_{\text{Gallussäure}}$$

An ein Vorhandensein eines Kohlehydrats in der Gerbsäure, welches in Zucker übergehen könne, hat übrigens Liebig schon vor 14 Jahren gedacht, obgleich auch er diese Ansicht nicht durch den Versuch prüfte, sondern aus anderen Gründen wieder verwarf (Vergl. Geiger's Handb. d. Pharm., bearb. von Liebig). A. Strecker.

Christiania, den 5. Mai 1853.

XXII.
Ueber einige Bitterstoffe.

Von

Fr. Rochleder und Dr. **R. Schwarz.**

(Aus d. Sitzungsber. d. math.-naturw. Classe d. kaiserl. Academie d. W. zu Wien Bd. IX u. X.)

I. Aesculin.

An dem Holze der *Quilandina Moringa* wurde zuerst die Beobachtung gemacht, dass es durch Ausziehen mit heissem Wasser eine Flüssigkeit gab, die im durchfallenden Lichte gelb, im reflectirten Lichte blau erschien. Ein ähnliches Verhalten fand später Frischmann bei der Rinde von *Aesculus Hippocastanum* und Nolde am rothen Sandelholze und Quassia-Holz.

Nach längerer Zeit beschrieb Raab den Stoff, der diesen Dichroismus in den genannten Flüssigkeiten verursacht, unter dem Namen Schillerstoff. Martius nannte ihn Bicolorin, Kastner, Polychrom. Raab glaubte, der Schillerstoff sei mit einer Säure verbunden, als basisches Salz in den Pflanzen enthalten und gab an, man könne ihn rein erhalten, wenn seine concentrirte wässerige Lösung mit Kupfervitriol und darauf mit kohlensaurem Kali versetzt werde, wodurch alles fremdartige sich abscheiden liesse.

Es wurden mehrere Methoden zur Darstellung des Aesculin vorgeschlagen von Martius, St. George, Minor, Kalkbrunner und Trommsdorff. Das Verfahren von Minor ist das einfachste und wohlfeilste, und wurde von uns zur Darstellung des Aesculin in Anwendung gebracht.

Man kocht die zerkleinerte Rinde der Rosskastanien mit Wasser aus, fällt das abgepresste Decoct mit Bleizuckerlösung, filtrirt von dem Niederschlage ab, leitet Schwefelwasserstoffgas in die filtrirte Flüssigkeit, scheidet das Schwefelblei durch ein Filter ab, verdampft die klare weingelbe Flüssigkeit auf dem Sandbade zur schwachen Syrupsconsistenz und überlässt sie der Ruhe an einem kühlen Orte. Nach mehreren Tagen ist alles zu einem Brei von Krystallen erstarrt; den man auf Leinwand bringt, abtropfen lässt, um die braune Mutterlauge zu entfernen, und unter langsam verstärktem Drucke auspresst.

Man krystallisirt den ausgepressten Rückstand drei- bis viermal aus heissem 40 grad. Alkohol und ebenso oft aus siedendem Wasser um, und wäscht die zuletzt erhaltenen Krystalle mit kaltem Wasser auf dem Filter aus, bis beiläufig ein Drittheil derselben aufgelöst sind. Der ungelöste Theil ist reines Aesculin. Aus den Mutterlaugen kann man das Aesculin, das sie enthalten, gewinnen, indem man den Alkohol abdestillirt, das Wasser im Wasserbade abdunstet, und die Rückstände hinstellt. Das Aesculin scheidet sich etwas gefärbt in Krystallen aus.

Das reine Aesculin besitzt eine blendend weisse Farbe, erscheint in Form von Prismen, die oft kugelförmig gruppirt sind, ist bitter und geruchlos. Man findet angegeben, dass das Aesculin durch Metallsalze nicht gefällt werde. Wir fanden, dass dreibasisch essigsaures Bleioxyd das Aesculin aus der wässerigen Lösung fällt. Der Niederschlag ist blassgelblich, und zersetzt sich beim Auswaschen theilweise. Im Uebrigen fanden wir alle von Trommsdorff über die Eigenschaften des Aesculin gemachten Angaben bestätigt.

Das Aesculin wurde von Trommsdorff analysirt, der aus den Resultaten seiner Analysen die Formel $C_{10}H_9O_{10}$ berechnete. Die Analysen, die wir mit dem Aesculin anstellten, gaben Zahlen, die mit denen, welche Trommsdorff fand, sehr nahe übereinstimmen. Trommsdorff bemerkte, dass es unmöglich sei, das Atomgewicht des Aesculin festzustellen, da es keine Verbindungen eingeht, die zu solchen Bestimmungen geeignet erscheinen. Wir haben daher auf einem andern Wege gesucht die Bestimmung auszuführen, und zu diesem Zwecke die Zersetzungsprodukte des Aesculin untersucht.

Die Zersetzung, welche das Aesculin durch die Einwirkung von Mineralsäuren erleidet, scheint zu diesem Zwecke Anhaltspunkte zu geben.

Wird Aesculin mit Salzsäure oder wenig verdünnter Schwefelsäure gekocht, so erhält man humusartige Produkte, wie sie unter ähnlichen Verhältnissen aus Zucker entstehen, und eine kleine Masse von glänzenden Krystallen, die der huminartigen Menge beigemengt sind. Wendet man eine verdünntere Säure an und wird die Temperatur nicht bis zur Siedhitze gesteigert, so erhält man bessere Resultate.

Am zweckmässigsten wurde folgende Methode befunden: Man übergiesst Aesculin mit so viel Wasser als nothwendig wäre, um in der Siedhitze das Aesculin zu lösen, und setzt demselben den 8. Theil (dem Volumen nach) von Schwefelsäurehydrat zu. Die Schale wird mit dieser Mischung auf dem Wasserbade erwärmt. Das Aesculin löst sich auf, die Flüssigkeit färbt sich gelb, und nach kurzer Zeit setzen sich nadelförmige Krystalle an den Wänden der Schale ab, deren Menge fortwährend zunimmt. Wenn die Flüssigkeit durch Verdunsten so concentrirt wird, dass die Schwefelsäure eine weiter eingreifende Zersetzung bewerkstelligen würde, was aus der Färbung der Flüssigkeit an den Rändern zu ersehen ist, nimmt man die Schale vom Wasserbade und lässt sie bei einer Temperatur von 8°—10° C. durch 24 Stunden ruhig stehen. Man trennt die Krystalle, die sich während dem Stehen vermehrt haben, durch ein Filter von der sauren Flüssigkeit. Sie wird mit kohlensaurem Bleioxyd versetzt, so lange noch ein Aufbrausen bei Zusatz einer neuen Menge dieses Salzes entsteht, dann erwärmt und vom schwefelsauren Bleioxyd abfiltrirt. Sie ist schwach grünlich gefärbt, und enthält eine Spur Bleioxyd. Man setzt Thierkohle zu, erhitzt zum Sieden, filtrirt und erhält so die Flüssigkeit vollkommen frei von Blei und entfärbt. Sie hinterlässt im Wasserbade verdunstet einen schwach gelblichen, sehr süss schmeckenden dickflüssigen Syrup, der nach beiläufig vierzehn Tagen zu einer Masse von weissen Krystallen erstarrt.

Die obenerwähnten prismatischen Krystalle müssen von einer kleinen Menge eines braungelben Farbstoffes gereinigt werden, der ihnen hartnäckig anhängt. Man löst sie zu diesem Zwecke in siedendem Wasser auf, giebt Thierkohle hinzu, und

filtrirt nach einiger Zeit die siedende Lösung von der Kohle ab. Die Krystalle scheiden sich aus der Lösung während des Erkaltens aus. Sie besitzen so nur einen schwachen Stich in's Gelbe. Unter I. ist die Analyse so gereinigter Substanz angegeben die mit Salzsäure aus Aesculin dargestellt worden war. Unter II. findet sich die Analyse der ebenso gereinigten Substanz, mittelst Schwefelsäure aus Aesculin bereitet.

Die Krystalle dieser Substanz, die wir Aesculetin nennen wollen, sind sehr schwer in Wasser löslich, selbst kochendes Wasser löst nur kleine Mengen, die sich beim Erkalten ausscheiden, in Form von Nadeln und Blättchen, die grosse Aehnlichkeit mit Benzoësäure zeigen. Auf einem Filter gesammelt und getrocknet, überziehen sie das Papier in Form einer silberglänzenden Haut, die sich leicht abheben lässt. Das Aesculetin löst sich wenig in kaltem, leicht in siedendem Weingeist und scheidet sich nach dem Erkalten grossentheils wieder ab. Es besitzt den Charakter einer sehr schwachen Säure. Wasser, dem etwas Alkali zugefügt wurde, löst dasselbe mit Leichtigkeit auf. Diese Lösungen sind goldgelb gefärbt, auf Zusatz einer Säure verschwindet die Farbe und es entsteht ein Niederschlag des gelösten Aesculetin in seidenglänzenden, dünnen Nadeln. Dass das Aesculetin eine sehr schwache Säure ist, geht aus ihrem Verhalten zu Ammoniak hervor. Löst man Aesculetin in der kleinsten erforderlichen Menge von siedender Ammoniakflüssigkeit auf, so scheidet sich beim Erhalten das Ammoniaksalz in glänzenden, citrongelben Blättchen aus. Sammelt man diese auf einem Filter, presst sie zwischen Löschpapier und lässt sie ein paar Stunden an der Luft liegen, so verflüchtigt sich das Ammoniak, und das Aesculetin bleibt weiss und unverändert zurück. Die geringsten Mengen eines Alkali oder einer alkalischen Erde reichen hin, das Aesculetin oder seine Auflösungen gelb zu färben. Enthält der Alkohol, in dem man es auflöst, eine Spur Kalk, wie dies öfters der Fall ist, so krystallisirt nach dem Erkalten das Aesculetin in schön gelben Krystallen aus, die kaum eine bemerkbare Menge Kalk beim Verbrennen hinterlassen.

Will man das Aesculetin von jeder Spur des hartnäckig anhängenden Farbstoffes befreien, so kann man dies nur auf die Art erreichen, dass man es mit etwas Ammoniak befeuchtet, die

gelbe Masse auf ein Filter bringt und mit wenig Wasser wäscht. Wenn der dritte Theil der gelben Masse im Wasser sich gelöst hat, ist aller Farbstoff mit einem Theil Aesculetin weggenommen. Man löst den, auf dem Filter gebliebenen Theil in der nöthigen Menge Wasser, setzt der Lösung Salzsäure zu und filtrirt die ausgeschiedenen, farblosen Krystalle von der Flüssigkeit ab, die ebenfalls farblos erscheint, während der erste Antheil, der neben Aesculetin Farbstoff enthält, nach Zusatz von Salzsäure eine röthliche oder violette, bei grösserer Verdünnung gelbe Färbung annimmt. Die Analyse von Aesculetin, das auf diese Weise gereinigt war, ist unter III angeführt.

Erhitzt schmilzt das Aesculetin, bräunt sich dabei und wird bei fortgesetzter Einwirkung der Wärme grösstentheils zerstört. Es bleibt viel Kohle zurück, während man eine geringe Menge eines, mit gelbem brenzlichen Oele durchtränkten Sublimates erhält von, wie es scheint, der Zersetzung entgangenem Aesculetin.

Eine wässerige Lösung des Aesculetin wird durch Eisenchlorid dunkelgrün gefärbt, ohne dass ein Niederschlag gebildet würde. Da sich Aesculin in heissem mit Eisenchlorid versetztem Wasser beim Kochen mit grüner Farbe löst, so ersieht man, dass unter diesen Umständen das Aesculin zersetzt wird und sich Aesculetin bildet.

Wir lassen hier die Analysen des Aesculin folgen. Das Aesculetin war bei 100° C. getrocknet.

I.	0,3315 Substanz gaben	0,7385	CO_2	und	0,105	Wasser.
II.	0,3670 „ „	0,818	CO_2	„	0,118	„
III.	0,4255 „ „	0,944	CO_2	„	0,139	„

Dies entspricht folgender procentischer Zusammensetzung:

		Berechnet.		Gefunden.		
				I.	II.	III.
18 Aeq.	Kohlenstoff	= 108	60,67	60,75	60,78	60,51
6 „	Wasserstoff	= 6	3,37	3,51	3,47	3,62
8 „	Sauerstoff	= 64	35,96	35,74	35,75	35,87
	Atomgewicht	178	100,00	100,00	100,00	100,00

Nach mehreren vergeblichen Versuchen, eine Verbindung des Aesculetin mit verschiedenen Metalloxyden hervorzubringen, mussten wir bei den Verbindungen des Aesculetin mit Bleioxyd stehen bleiben.

Wird eine siedende, wässerige Lösung von Aesculetin mit einer Bleizuckerlösung vermischt, so entsteht ein voluminöser

Niederschlag von citrongelber Farbe, gelatinös wie Thonerdehydrat. Er wurde mit siedendem Wasser gewaschen. Während des Trocknens bei 100° C. schrumpft er sehr zusammen und hat ein dem Gummigutt täuschend ähnliches Ansehen. Gepulvert gleicht er dem chromsauren Bleioxyd.

Es zeigt folgende Zusammensetzung:

0,715 Substanz gaben 0,733 CO_2 und 0,1405 Wasser.
0,2655 „ „ 0,131 Bleioxyd.

		Berechn.	Gefunden.
108 Aeq. Kohlenstoff	= 648,000	28,12	27,95
48 „ Wasserstoff	= 48,000	2,08	2,17
60 „ Sauerstoff	= 480,000	20,81	20,54
11 „ Bleioxyd	= 1129,118	48,99	49,34
Atomgewicht	= 2305,118	100,00	100,00

$$C_{108}H_{48}O_{60} + 11PbO = 6[C_{18}H_8O_{10}] + 11PbO.$$

Höchst wahrscheinlich war das Salz ursprünglich nach der Formel $C_{18}H_8O_{10} + 2PbO$ zusammengesetzt und hat durch das Auswaschen eine beginnende Zersetzung erlitten. Man kann die obige Formel als einem so entstandenen Gemenge zweier Bleisalze angehörig betrachten und schreiben:

$$5[C_{18}H_8O_{10} + 2PbO] + [C_{18}H_8O_{10}, PbO].$$

Nach Abzug des Bleioxydes berechnet sich die damit verbundene organische Substanz auf folgende Art:

		Berechn.	Gefunden.
18 Aeq. Kohlenstoff	= 108	55,10	55,17
8 „ Wasserstoff	= 8	4,08	4,28
10 „ Sauerstoff	= 80	40,82	40,55
Atomgewicht	= 196	100,00	100,00

Vergleicht man diese Zusammensetzung mit der des freien Aesculetin, so sieht man, dass es hier in Berührung mit Bleioxyd und Wasser zwei Aequivalente von Wasser aufgenommen hat, die bei 100° nicht weggingen.

Fällt man eine alkoholische Lösung von Aesculetin mit alkoholischer Bleizuckerlösung in der Wärme, so erhält man einen pulverigen, schön citrongelben Niederschlag, der mit heissem Alkohol gewaschen und bei 100° C. getrocknet, folgende Zusammensetzung zeigte.

0,418 Substanz gaben 0,401 CO_2 und 0,046 Wasser.
0,287 „ „ 0,1655 Bleioxyd.

		Berechn.	Gefunden.
180 Aeq. Kohlenstoff	= 1080,000	29,00	28,71
40 „ Wasserstoff	= 40,000	1,07	1,19
60 „ Sauerstoff	= 480,000	12,88	12,44
19 „ Bleioxyd	= 2123,022	57,05	57,66
Atomgewicht	= 3723,022	100,00	100,00

$$C_{180}H_{40}O_{60} + 19PbO = 10(C_{18}H_4O_6) + 19PbO.$$

Auch hier scheint das Bleisalz ursprünglich die der Formel $C_{18}H_4O_6 + 2PbO$ entsprechende Zusammensetzung gehabt, beim Auswaschen aber Bleioxyd verloren zu haben. Nach Abzug von 57 und einem halben p. C. Bleioxyd berechnet sich für die organische Substanz folgende Zusammensetzung:

		Berechn.	Gefunden.
18 Aeq. Kohlenstoff	= 108	67,50	67,55
4 „ Wasserstoff	= 4	2,50	2,80
6 „ Sauerstoff	= 48	30,00	29,65
Atomgewicht	= 160	100,00	100,00

Hier sind aus dem Aesculetin zwei Aequivalente Wasser ausgetreten und die Formel des freien Aesculetin $C_{18}H_6O_8$ muss demnach geschrieben werden $C_{18}H_4O_6 + 2HO$.

Wir gehen jetzt zu der süss schmeckenden Substanz zurück, die bei der Einwirkung der Säuren auf Aesculin neben Aesculetin gebildet wurde. Die Krystalle, welche bei 100° C. schmelzen, wurden bei dieser Temperatur getrocknet. Sie gaben bei der Analyse folgende Zahlen: 0,4595 Substanz gaben 0,6375 CO_2 und 0,2865 Aq.

Dies entspricht folgender Zusammensetzung:

		Berechn.	Gefunden.
12 Aeq. Kohlenstoff	— 72	38,09	37,71
13 „ Wasserstoff	= 13	6,87	6,92
13 „ Sauerstoff	= 104	55,04	55,37
Atomgewicht	= 189	100,00	100,00

Diese süsse Substanz ist demnach ein Kohlehydrat. Sie enthält bei 100° C. getrocknet ein Aequivalent Wasserstoff und Sauerstoff mehr, als der bei 100° C. getrocknete Traubenzucker. Der Geschmack ist viel intensiver süss, als der des Traubenzuckers. Mit einer Lösung von Kupferoxyd in Kali erwärmt, entsteht augenblicklich die Reduction zu Kupferoxydul.

Wir wollen hier die Resultate anführen, welche uns die Analysen des reinen Aesculin gegeben haben. Das Material war zu jeder Analyse von einer andern Bereitung genommen worden.

I, 0,3285 Substanz gaben 0,6260 Kohlensäure u. 0,1595 Wasser.
II. 0,3220 „ „ 0,6145 „ „ 0,1530 „

III. 0,3035 Substanz gaben 0,5765 Kohlensäure u. 0,1380 Wasser
IV. 0,3155 „ „ 0,1465 Wasser.

Dies giebt auf 100 Theile berechnet folgende Zusammensetzung:

		Berechnet.	Gefunden.			
			I.	II.	III.	IV.
42 Aeq. Kohlenstoff	= 252	52,07	51,96	52,01	51,79	„
24 „ Wasserstoff	= 24	4,96	5,39	5,27	5,04	5,15
26 „ Sauerstoff	= 208	42,97	42,65	42,72	42,17	„
Atomgewicht	= 484	100,00	100,00	100,00	100,00	

Die Formel des Aesculin unterscheidet sich von der des Phloridzin nur im Sauerstoffgehalte.

$$\underbrace{C_{42}H_{24}O_{20}}_{\text{Phloridzin.}} + O_6 = \underbrace{C_{42}H_{24}O_{26}}_{\text{Aesculin.}}.$$

Vergleichen wir die Zusammensetzung des Aesculin mit der des Aesculetin und der süssen Substanz, die durch Spaltung desselben entstehen, so ergiebt sich folgender Zusammenhang:

$$\underbrace{C_{42}H_{24}O_{26}}_{\text{Aesculin.}} = \underbrace{C_{18}H_4O_6}_{\text{Aesculetin.}} + 2[C_{12}H_{10}O_{10}]$$

Durch Aufnahme von 8 Aeq. Wasser entsteht

$$C_{18}H_4O_6 + 2HO \text{ und } 2[C_{12}H_{13}O_{13}].$$

Das Aesculetin im wasserfreien Zustande gedacht $= C_{18}H_4O_6$ lässt sich als Zimmtsäure (wasserfreie) betrachten, in der drei Aeq. Wasserstoff durch eine gleiche Zahl Aequivalente Sauerstoff vertreten sind.

$$\underbrace{C_{18}H_7O_3}_{\text{wasserfr. Zimmts.}} - H_3 + O_3 = \underbrace{C_{18}H_4O_6}_{\text{wasserfr. Aesculetin.}}$$

Nimmt das Aesculetin zwei Aequivalente Wasser auf, wie dies bei der Darstellung des Bleisalzes in wässeriger Flüssigkeit der Fall ist, so hat es die Zusammensetzung der Moringerbsäure

$$\underbrace{C_{18}H_6O_8}_{\text{Aesculetin}} + 2HO = \underbrace{C_{18}H_8O_{10}}_{\text{Moringerbsäure.}}$$

mit welcher es die Eigenschaft gemein hat, durch Eisenchlorid grün gefärbt zu werden, mit Bleioxyd und mehreren anderen Basen gelbe Salze zu bilden.

Das Phloridzin zerfällt bekanntlich unter dem Einflusse von Säuren in Zucker und Phloretin.

Das Phloretin hat die Zusammensetzung $C_{30}H_{14}O_{10}$. Das Amygdalin, welches in Pflanzen vorkommt, die denen zunächst

im System stehen, welche Phloridzin erzeugen, zerfällt in Zucker, Blausäure und Bittermandelöl. In den Spiraeaceen, die den Amygdalin und Phloridzin producirenden Pflanzen so nahe stehen, ist salicylige Säure enthalten, oder kann wenigstens durch Destillation mit Wasser erhalten werden. Die salicylige Säure ist Bittermandelöl zu dem 2 Aeq. Sauerstoff hinzugetreten sind.

$$\underbrace{C_{14}H_6O_2}_{\text{Bittermandelöl.}} + 2O = \underbrace{C_{14}H_6O_4}_{\text{Salicylige Säure.}}$$

Das Phloretin ist Bittermandelöl, das Kohlensäure und Wasser aufgenommen und deren Elemente gebunden hat, ohne Sauerstoff abzuscheiden.

$$\underbrace{C_{30}H_{14}O_{10}}_{\text{Phloretin.}} = 2(\underbrace{C_{14}H_6O_2}_{\text{Bittermandelöl.}}) + 2CO_2 + 2HO.$$

Das Aesculetin ist Bittermandelöl, das Kohlensäure aufgenommen hat unter Ausscheidung des vierten Theiles des Sauerstoffes derselben, oder was dasselbe ist, Bittermandelöl verbunden mit Oxalsäure.

$$\underbrace{C_{18}H_6O_8}_{\text{Aesculetin.}} = \underbrace{C_{14}H_6O_2}_{\text{Bittermandelöl.}} + 2(\underbrace{C_2O_3}_{\text{Oxalsäure.}})$$

Das Saligenin enthält die Elemente des Bittermandelöles mehr denen von zwei Aequivalenten Wasser.

$$\underbrace{C_{14}H_8O_4}_{\text{Saligenin.}} = \underbrace{C_{14}H_6O_2}_{\text{Bittermandelöl.}} + 2HO.$$

Das Salicin enthält Saligenin und ein Kohlehydrat = $C_{12}H_{10}O_{10}$. Das Populin enthält Saligenin, Benzoësäure die mit der salicyligen Säure gleiche Zusammensetzung hat, mit einem Kohlehydrat gepaart.

$$\underbrace{C_{40}H_{22}O_{16}}_{\text{Populin.}} = \underbrace{C_{14}H_6O_4}_{\text{Benzoësäure.}} + \underbrace{C_{14}H_6O_2}_{\text{Saligenin.}} + \underbrace{C_{12}H_{10}O_{10}}_{\text{Kohlehydrat.}}.$$

Es zerfällt nach Piria in Zucker, Saligenin und Benzoësäure unter Aufnahme von vier Aequivalenten Wasser.

Von diesem Standpunkte aus stehen Salicin, Populin, Amygdalin, Phloridzin und Aesculin in einem äusserst innigen Zusammenhange.

Tromsdorff stellte für das Aesculin die Formel $C_{16}H_9O_{10}$ auf, oder was dasselbe ist $C_{32}H_{18}O_{20}$. Die procentische Zusammensetzung, die dieser Formel entspricht, ist nahezu dieselbe, welche die von uns aufgestellte Formel $C_{42}H_{24}O_{26}$ verlangt.

C_{32}	51,89	C_{42}	52,07
H_{18}	4,86	H_{24}	4,96
O_{20}	43,25	O_{26}	42,97
	100,00		100,00

Der Kohlenstoff ist nach unserer Formel um 0,18 p. C. höher, der Wasserstoff um 0,1 p. C. grösser als der von Trommsdorff berechnete. Er fand im Mittel seiner Analysen etwas mehr Kohlenstoff als seiner Formel entspricht, und sein Wasserstoff stimmt mit dem von uns gefundenen überein.

Die Formel von Trommsdorff, als der richtige Ausdruck der Zusammensetzung des Aesculin betrachtet, würde die Spaltung im Aesculetin und Kohlehydrat auf folgende Art vor sich gehen:

$$\underbrace{C_{32}H_{18}O_{20}}_{\text{Aesculin.}} = \underbrace{C_{12}H_{11}O_{11}}_{\text{Kohlehydrat.}} + \underbrace{C_{20}H_{7}O_{9}}_{\text{Aesculetin.}}.$$

Auf diese Weise würde das Aesculin, in nahe Uebereinstimmung mit dem von Kawalier in unserem Laboratorium untersuchten Arbutin aus *Arctostaphylos uva ursi* gebracht werden.

Bei 100° C. getrocknetes Arbutin $= C_{32}H_{22}O_{19}$. Es zerfällt durch Emulsin in $\underbrace{C_{20}H_{10}O_{7}}_{\text{Arctuvin}}$ und $\underbrace{C_{12}H_{14}O_{14}}_{\text{Traubenzucker}}$ unter Aufnahme von 2 Aeq. Wasser.

Das Arctuvin $C_{20}H_{10}O_{7}$ unterschiede sich von dem Aesculetin $= C_{20}H_{7}O_{9}$ durch $_{2}H$ die es mehr, und $_{2}O$ die es weniger enthielte als das Aesculetin nach dieser Formel. Das Aesculetin könnte als ein dem Terpentinöl analoger Körper angesehen werden in dem 9 Aeq. Wasserstoff durch ebenso viele Aequivalente Sauerstoff ersetzt wären.

$$\underbrace{C_{20}H_{7}O_{9}}_{\text{Aesculetin.}} = C_{20}H_{16} - {}_{9}H + {}_{9}O.$$

Die Formel $C_{20}H_{7}O_{9}$ verlangt aber einen Kohle- und Wasserstoffgehalt der mit den Analysen des Aesculetin nicht wohl stimmt

		Berechnet.
C	20	60,30
H	7	3,52
O	9	36,18
		100,00

Es wurden aber 60,51 — 60,73 — 60,78 p. C. Kohle und 3,62 — 3,51 — 3,47 p. C. Wasserstoff gefunden, also mehr Kohlenstoff und weniger Wasserstoff als der Formel entspricht.

Dies hat uns veranlasst, die Formel von Trommsdorff durch eine andere zu ersetzen, mit der auch die, durch Spal-

des Aesculin hervorgehende Menge von Aesculetin und
er besser übereinstimmt.

Die Einwirkung des Emulsin auf das Aesculin und einige
e Punkte werden in einer nächstfolgenden Publication er-
: werden.

Nachschrift.

Von Fr. Rochleder.

Wir kennen gegenwärtig folgende Körper, die sich in Be-
ung mit Emulsin oder verdünnten Mineralsäuren bei erhöhter
eratur in ein Kohlehydrat und ein oder zwei andere Pro-
spalten.

I. Gruppe.

ydalin.	Spaltet sich durch Einwirkung von Emulsin nach Wöhler und Liebig in Blausäure, Bittermandelöl und Traubenzucker.
in.	Spaltet sich nach Piria unter Einwirkung von Emulsin im Saligenin und Traubenzucker.
ridzin.	Spaltet sich nach Stas unter Einwirkung verdünnter Schwefelsäure und Wärme in Phloretin und Traubenzucker.
leoretinsäure.	Spaltet sich nach Kaiser unter Einwirkung von Salzsäure in Rhodeoretinol und Traubenzucker. Spaltet sich durch Einwirkung von Schwefelsäure (verdünnter) bei erhöhter Temperatur, so wie durch Berührung mit Emulsin in Rhodeoretinolsäure und Traubenzucker, nach Mayer.
erythrinsäure.	Spaltet sich durch Einwirkung von Mineralsäuren, nicht durch Emulsin in Alizarin und Traubenzucker (Rochleder).
utin.	Spaltet sich durch Einwirkung von Emulsin nach Kawalier in Arctuvin und Traubenzucker.
ulin.	Spaltet sich nach Piria durch Einwirkung von Alkalien in Benzoësäure und Salicin, verändert sich nicht durch Synaptase.
ulin.	Spaltet sich durch Einwirkung von verdünn-

ten Mineralsäuren bei erhöhter Temperatur in Aesculetin und Zucker (Rochleder und R. Schwarz).

II. Gruppe.

Caincasäure. Spaltet sich durch Einwirkung verdünnter Mineralsäuren bei erhöhter Temperatur in Chinovasäure und Zucker (Rochleder und Hlasiwetz).

Chinovagerbsäure. Spaltet sich durch Einwirkung verdünnter Schwefelsäure bei erhöhter Temperatur in Chinovaroth und Zucker (Hlasiwetz).

Galläpfelgerbsäure. Spaltet sich durch Einwirkung verdünnter Schwefelsäure bei erhöhter Temperatur in Gallussäure und Zucker (Strecker).

Die in der ersten Gruppe zusammengestellten Körper unterscheiden sich von den Gliedern der zweiten Gruppe dadurch, dass sie entweder ganz indifferent sind, wie Amygdalin, Salicin, Phloridzin, Arbutin, Populin und Aesculin, oder äusserst schwach saure Eigenschaften besitzen wie die Ruberythrinsäure. Nur die Rhodeoretinsäure besitzt deutlicher ausgesprochen die Natur einer Säure. Alle diese Körper lassen entweder ihr Atomgewicht durch Verbindungen mit Basen nicht bestimmen oder wenn es bestimmbar ist, ist es sehr hoch und entspricht den für diese Körper angenommenen Formeln.

Anders verhält es sich mit den Gliedern der zweiten Gruppe, deren Atomgewicht sich bestimmen lässt. Aus den Analysen der Salze dieser Säuren lässt sich ihr Atomgewicht ableiten.

Die Glieder der ersten Gruppe enthalten also ein Kohlehydrat, das 12 Aeq. Kohlenstoff, und Wasserstoff und Sauerstoff zu gleichen Aequivalenten enthält. Unter Aufnahme von Wasser tritt es als Zucker aus. Man kann die Körper mit Laurent mit dem Namen Glucosamide bezeichnen.

Die Körper der zweiten Gruppe enthalten vermöge ihrer Zusammensetzung kein Kohlehydrat mit 12 Aeq. Kohlenstoff. Ihr Atomgewicht müsste sonst ein wenigstens doppelt oder dreifach so hohes sein, als es durch ihre Salze angezeigt wird. Niemand ist es in den Sinn gekommen die Formel des Alkohols zu verfünffachen und $C_{20}H_{30}O_{10}$ zu schreiben, weil beim Durchleiten seiner Dämpfe durch ein erhitztes Rohr Naphtalin entsteht, das

20 Aeq. Kohle enthält. Dadurch, dass diese Säuren unter Umständen ein Kohlehydrat mit 12 Aeq. Kohle liefern, ist demnach noch lange nicht bewiesen, dass sie ein solches fertig gebildet enthalten.

Das Kartoffelfuselöl mit Schwefelsäure behandelt giebt $C_{40}H_{40}$ dessenungeachtet hat es die Formel $C_{10}H_{12}O_2$ und nicht $C_{40}H_{48}O_8$.

Warum diese Säuren, und wahrscheinlich noch mehrere andere unter Einwirkung verdünnter Mineralsäuren bei erhöhter Temperatur Zucker liefern, viele andere Säuren nicht, ist unbekannt und kann durch Willkür in der Aenderung der Formeln nicht erklärt werden. Es ist ebenso unbekannt, warum bei der trockenen Destillation viele Substanzen, ein dem Zucker procentisch gleichzusammengesetztes Produkt, das Essigsäurehydrat, liefern, während andere ähnliche Körper keine Spur davon unter denselben Verhältnissen geben.

Wenn man auf diese gedachten Säuren, ausgehend von der Annahme, dass sie ein Kohlehydrat mit 12 Aeq. Kohle enthalten, neue Formeln berechnet, wie dies Strecker bei der Gerbsäure gethan hat, so wird man in Zukunft für jede solche Säure zwei Formeln haben, eine von ihren Salzen, eine zweite von ihren Zersetzungsprodukten abgeleitete, die sich nicht auf einander zurückführen lassen. Ob damit etwas gewonnen ist, wage ich zu bezweifeln.

Ich kann nicht umhin hier auf eine von Laurent gemachte Zusammenstellung der erwähnten Glucosamide und mehrerer Gerbsäuren die Aufmerksamkeit zu lenken.

Die Zusammensetzung von mehreren Gerbsäuren war nicht vereinbar mit den Ansichten von Laurent. Er berechnete daher neue Formeln für mehrere derselben.

Laurent behauptet, dass alle der Gallussäure ähnlichen Säuren, wie diese 5 Aeq. Sauerstoff enthalten müssten, und alle der Galläpfelgerbsäure entsprechenden wie diese 26 Aequivalente Sauerstoff (nach der Formel der Galläpfelgerbsäure von Laurent).

Nachdem ich in den letzten Jahren mit mehreren Säuren, die man Gerbstoffe zu nennen pflegte bekannt geworden war, und sah, dass sie so wie alle andern bekannt gewordenen Säuren dieser Art, entweder nach der Formel $C_{14}H_8O_n$ zusammengesetzt waren, oder der Formel $C_{14}H_6O_n$ entsprachen oder $C_{18}H_8O_n$ waren, welche Letzteren sehr leicht eine Säure von der Formel

$C_{14}H_7O_3$ oder $C_{14}H_6O_3$ liefern, so glaubte ich, dass in diesem gleichgrossen Kohlegehalt und nahezu gleichgrossen Wasserstoffgehalt die Aehnlichkeit dieser Säuren begründet wäre, so wie ich die Aehnlichkeit von Kali und Natron in der Aehnlichkeit von Kalium und Natrium und die Verschiedenheit von Manganoxydul und Quecksilberoxyd in der Verschiedenheit des Mangan vom Quecksilber gegründet glaubte.

Laurent stellt nun als Grund der Aehnlichkeit den gleichgrossen Sauerstoffgehalt auf, und macht es dadurch ganz unbegreiflich, warum Indigo, Alkohol, Bleisuperoxyd und Bittermandelöl so unähnliche Körper sind, da sie doch alle 2 Aeq. Sauerstoff enthalten, oder soll vielleicht künftighin Alkohol $= C_6H_9O_3$ Bittermandelöl $C_{28}H_{12}O_4$ und Bleisuperoxyd Pb_3O_6 geschrieben werden?

Es ist möglich, dass die Formeln aller Gerbsäuren, wie sie von Liebig, Pelouze und Andern aufgestellt wurden, unrichtig sind. Die Formeln, die ich für die Gerbsäuren gegeben habe, mögen falsch sein, das will ich dem Hrn. Laurent zugeben, denn Niemand ist unfehlbar, und die Gerbsäuren sind schwierig zu untersuchen. Jedermann wird sich Dem verpflichtet fühlen, der diese Irrthümer durch gewissenhafte Untersuchungen aufdeckt und bessere Formeln an die Stelle der irrigen setzt, dass aber mit der Anwendung des Ein Mal Eins, wie es Laurent handhabt, ohne experimentelle Grundlage Nichts gethan sei in der Wissenschaft und für dieselbe, darüber kann kein Zweifel sein.

II. Fraxinin.

In der Rinde von *Fraxinus excelsior* entdeckte Keller eine krystallinische Substanz, die er für ein Alkaloid hielt. Buchner legte dieser Substanz den Namen Fraxinin bei. Man erhielt diese Substanz durch Auskochen der Rinde mit Wasser, Fällen des Decoctes mit Bleiessig, Filtriren, Entfernen des Bleies durch Schwefelwasserstoff, Abfiltriren vom Schwefelblei und Verdunsten der Flüssigkeit, wobei das Fraxinin in Prismen von bitterem Geschmack auskrystallisirte.

Um diese Substanz zur Untersuchung darzustellen, wurde [illegible]henrinde mit Wasser aufgekocht, das Decoct mit Bleizucker-

lösung gefällt, der Niederschlag durch Filtriren entfernt, die filtrirte Flüssigkeit mit Bleiessig gefällt, der Niederschlag abfiltrirt, die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff behandelt, das Schwefelblei durch ein Filter getrennt und die Flüssigkeit eingedampft. Es blieb ein bitteres, braungelbes Extract, in dem sich nadelförmige Krystalle zeigten. Da diese von der Mutterlauge mechanisch nicht wohl zu trennen waren, wurde das Extract mit kochendem Alkohol behandelt, der die Krystalle löste, von den übrigen Bestandtheilen aber wenig aufnahm und sich dadurch weingelb färbte. Durch Verdunsten des Alkoholauszuges erhielt man schwach bittere Krystalle, die in Weingeist gelöst mit Thierkohle behandelt wurden. Auf diese Art erhielt man vollkommen farblose Krystalle einer Substanz, die in ihrem Geschmack und allen Eigenschaften mit dem Mannit die grösste Aehnlichkeit besass. Eine Analyse bestätigte, dass dieser Körper wirklich Mannit war.

0,3340 Substanz gaben 0,4825 Kohlensäure u. 0,230 Wasser.

Dies entspricht der Zusammensetzung des Mannazuckers.

		Berechn.	Gefunden.
6 Aeq. Kohlenstoff	= 36	39,55	39,38
7 „ Wasserstoff	= 7	7,69	7,64
6 „ Sauerstoff	= 48	52,76	52,98
Atomgewicht	= 91	100,00	100,00

		Berechn.	Gefunden.
8 Aeq. Kohlenstoff	= 48	39,66	39,38
9 „ Wasserstoff	= 9	7,43	7,64
8 „ Sauerstoff	= 64	52,91	52,98
Atomgewicht	= 121	100,00	100,00

Das Fraxinin von Keller kommt also entweder nicht jederzeit in der Rinde von *Fraxinus excelsior* vor oder wird auf diese Weise überhaupt nicht krystallisirt erhalten. Dass ein Bitterstoff in der Rinde enthalten ist, ist gewiss, ob er aber in Krystallen zu erhalten sei, müssen fortgesetzte Beobachtungen zeigen.

Wir werden in kurzem der k. Akademie die Resultate der Untersuchung einiger anderer Bitterstoffe vorlegen.

XXIII.
Ueber eine neue Reihe organischer Körper, welche Metalle enthalten.

Von
E. Frankland.

(Philos. Magaz. Vol. V. p. 239.)

Fortsetzung von Bd. LVIII, p. 430.

Einwirkung des Zinks auf Jodmethyl. Wenn Jodmethyl und Zink in einer verschlossenen Röhre einer Temperatur von ungefähr 150° C. ausgesetzt werden, so löst sich das Zink unter Gasentwickelung allmählig auf, und an der Stelle der ursprünglich angewendeten Substanz findet sich nach wenigen Stunden eine Masse weisser Krystalle und eine farblose, leicht bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit. Das Gas, welches sich beim Abbrechen der ausgezogenen Spitze des vorher luftleer gemachten Zersetzungsrohres entwickelt, wurde in der schon früher beschriebenen Art über schwefelkaliumhaltigem Wasser aufbewahrt, ich werde es mit α bezeichnen. Als auf die Krystallmasse und die leicht bewegliche Flüssigkeit kaltes Wasser gegossen wurde, trat eine äusserst heftige Einwirkung ein und augenblicklich schoss eine Flammensäule einige Fuss hoch aus der Oeffnung des Rohres hervor. Bald aber mässigte sich die Einwirkung und nachdem alle Luft ausgetrieben, wurde das entweichende Gas vermittelst einer Entbindungsröhre, die man auf das Rohr aufsteckte, in einem ähnlichen Apparate, wie Gas α aufgefangen; dieses zweite Gas nenne ich β.

Zinkmethyl. Aus einem vorläufigen Versuche ergab sich, dass das bei der Oeffnung des Zersetzungsrohrs entweichende Gas vor der Berührung mit Wasser einen eigenthümlichen unerträglichen Geruch besass, dass es beim Erhitzen oder in Berührung mit reinem Sauerstoff mit grünlich blauer Flamme und dickem weissen Rauch brannte; hielt man eine Porzellanplatte in die Flamme, so bedeckte sich diese sofort mit einem kohlschwarzen Absatz, umgeben von einem weissen Ring; der schwarze Absatz löste sich unter Wasserstoffentwickelung in Salz-

säure und die Lösung enthielt Chlorzink. Es befand sich also offenbar unter den Zersetzungsprodukten eine flüchtige oder gasartige Verbindung des Zinks und bald zeigte es sich, dass dieselbe in der oben erwähnten Flüssigkeit ihren Sitz habe; denn als man einige Tropfen der letzteren aus dem Rohre liess, entzündeten sie sich an der Luft augenblicklich und bildeten grosse Mengen Zinkoxyds. Um nun dieselbe in reinem Zustande zu erhalten, wurde Jodmethyl mit überschüssigem Zink völlig zersetzt, das Gas entweichen gelassen und das flüssige Zersetzungsprodukt vom Festen in einer trocknen Wasserstoffatmosphäre bei mässiger Wärme abdestillirt. Dies wurde in folgendem Apparat ausgeführt:



Ein Recipient B wird mit Wasserstoff gefüllt, welches aus D entwickelt und im Chlorcalciumrohr C getrocknet wird. Ist die atmosphärische Luft aus dem Recipient und den beiden Kugelgefässen d und e vollkommen ausgetrieben, so wird die Röhre b und der Recipient bei f zugeschmolzen. Dann sind B, d, e mit Wasserstoff und A mit sauerstofffreiem Gas gefüllt. Nun taucht man B in kaltes Wasser und erwärmt A seiner ganzen Länge nach, wobei die Flüssigkeit aus A nach B überdestillirt. Sobald dies geschehen, wird A bei a abgeschmolzen. Man erwärmt hierauf B an der Seite, wo die Kugelgefässe d und e anliegen, treibt dadurch Wasserstoff aus und bewirkt, dass sie sich beim nachherigen Erkalten mit der Flüssigkeit füllen und in ihren übrigen Theilen mit Wasserstoff gefüllt sind. Aber es ist zu bemerken, dass die ganze Flüssigkeit auf diese Art in d und e gebracht werden muss, sonst entzündet sich der zurück-

gebliebene Theil bei der nachmaligen Oeffnung von B und das Experiment ist verfehlt. Zuletzt nimmt man nach Entfernung des Korks c die Gefässe d und e heraus und schmilzt sie zu. Der Rückstand in A brauste kaum noch mit Wasser auf und bestand aus Jodzink nebst dem Ueberschuss an Zink.

Ich habe die auf die eben beschriebene Art erhaltene Flüssigkeit untersucht und ihre Zusammensetzung = C_2H_3Zn gefunden. Folgende Versuche beweisen dies:

I. Eines der oben erwähnten Kugelgefässe wurde unter einem mit frisch ausgekochtem Wasser gefüllten Behälter geöffnet; sein Inhalt löste sich schnell und zerfiel in Zinkoxydhydrat und ein permanentes Gas, welches, der eudiometrischen Prüfung unterworfen, folgendes Verhalten zeigte: es erlitt mit rauchender Schwefelsäure in Berührung keine Volumverminderung und war fast unlöslich in absolutem Alkohol. Resultat der eudiometrischen Verbrennung war:

	Beobachtetes Volum.	Temperatur.	Unterschied der Quecksilber-Säule.	Barom.	Corrigirtes Volum b. 0°C. u. 1 Meter Druck.
			Mm.	Mm.	
Angewendetes Gas (feucht)	122,5	18,7° C.	602,2	747,8	14,86
Gas nach Zusatz v. Sauerst. (feucht)	287,9	18,7 „	418,4	747,6	84,39
„ nach der Explosion (feucht)	232,1	18,6 „	479,7	747,4	54,71
„ nach Absorption der $\ddot{C}$ (trocken)	188,2	18,6 „	519,4	747,5	40,19
„ nach Zusatz von H (trocken)	549,4	18,4 „	162,7	747,6	301,04
„ nach der Explosion (feucht)	425,7	18,4 „	279,0	747,6	180,62

	Volum des brennbaren Gases.	Verbrauchter Sauerstoff.	Gebildete Kohlensäure.
	14,86	29,39	14,52
Verhältniss	1 :	1,98 :	0,98

Um zu ermitteln, ob das Gas ein Gemisch sei oder nicht, wurde die Bestimmung des spec. Gew. in dem früher beschriebenen Diffusionsapparat vorgenommen:

	Beobachtetes Volum.	Temperatur.	Unterschied der Quecksilber-Säule.	Barom.	Corrigirtes Volum b. 0°C. u. 1 Meter Druck.
1. Im Diffusions-Eudiometer.					
			Mm.	Mm.	
Angewendetes Gas (trocken)	173,0	19,0° C.	20,1	741,1	116,61
Gas nach der Diffusion (trocken)	144,3	19,2 „	46,3	740,8	93,63

	Beobachtetes Volum.	Temperatur.	Unterschied der Quecksilber-Säule.	Barom.	Corrigirtes Volum b. 0°C. u. 1 Meter Druck.
2. Bestimmung des Sauerstoffs im Gasrückstand.			Mm.	Mm.	
Angewendetes Gas (feucht)	117,5	19,3° C.	53,1	740,6	75,44
N. d. Absorption d. Sauerst. (trocken)	101,2	17,0 „	69,3	742,8	64,16
3. Verbrennung des nach der Sauerstoffabsorption rückständigen Gases:					
Angewendetes Gas (feucht)	155,9	17,3 „	558,7	743,3	24,91
Gas nach Zusatz v. Sauerst. (feucht)	302,7	17,7 „	399,0	744,0	93,78
„ nach der Explosion (feucht)	270,2	17,6 „	433,2	744,2	75,13
„ nach d. Absorption d. C̈ (trocken)	246,3	17,8 „	458,7	744,7	66,13
„ n. Zusatz v. Wasserstoff (trocken)	522,3	17,9 „	182,4	745,1	275,80
„ nach der Explosion (feucht)	349,5	18,0 „	350,5	745,0	124,30

Das nach der Diffusion und nachherigen Absorption des Sauerstoffs zurückgebliebene Gas enthielt also in 24,91 Vol. 15,63 Vol. Stickstoff und 9,28 Vol. brennbaren Gases, welches letztere kein Gemenge war, denn es verbrauchte dieselbe Menge Sauerstoff und erzeugte dieselbe Menge Kohlensäure wie vor der Diffusion. Es verhielt sich:

Volum des brennbaren Gases:		Verbrauchter Sauerstoff:		Gebildete Kohlensäure.
9,28		18,37		9,00
1	:	1,98	:	0,97

Aus den Versuchen 1. 2. und 3 ergiebt sich, dass sich die Volumina des bei der Diffusion entwichenen Gases und der dabei eingedrungenen Luft = 86,95 : 63,97 verhalten. Es muss also nach dem bekannten Diffusionsgesetz das spec. Gew. des Gases = 0,5413 sein.

Das Gas ist also Methylhydrür (Kohlenwasserstoff in Minimo), von dem 1 Vol. 2 Vol. Sauerstoff absorbirt und 1 Vol. Kohlensäure erzeugt, dessen spec. Gew. 0,5528 ist.

II. Das andere Kugelgefäss wurde in ein kalibrirtes Glasgefäss gebracht, welches frisch ausgekochtes Wasser mit ungefähr 20 Tropfen Schwefelsäure enthielt und in einer flachen Glasschaale mit eben solchem Wasser umgekehrt stand. Nun brach man die Spitze des Kugelgefässes ab, las das Volum des entwickelten Methylwasserstoffs mit den üblichen Correctionen für Temperatur und Druck ab und fällte aus der schwefelsauren Flüssigkeit das gelöste Zinkoxyd durch kohlensaures Natron.

0,3109 Grm. Substanz gaben 0,2660 Grm. Zinkoxyd und 138,15 C. C. trocknen Methylwasserstoff bei 0° C. und 760 Mm. Druck = 0,093 Grm.

Die Zahlen stimmen hinreichend mit der berechneten Formel C_2H_3Zn, wenn man berücksichtigt, dass jede Spur Sauerstoff, die zu der Flüssigkeit vor ihrer Zersetzung Zutritt erhielt, das Volum des Methylwasserstoffs verminderte, welches selbst wiederum durch das Lösungsvermögen der mit ihm in Berührung befindlichen Flüssigkeit einer Verminderung ausgesetzt war.

	Atomgew.	Berechn.	Gefunden.
1 Aeq. Methyl	15	31,56	29,91
1 „ Zink	32,52	68,44	68,67
		100	98,58

Diese Verbindung, für welche ich den Namen *Zinkmethyl* vorschlage, besitzt folgende Eigenschaften: sie ist farblos, durchsichtig, sehr beweglich, bricht stark das Licht und hat einen eigenthümlichen durchdringenden und unerträglichen Geruch, sie ist sehr flüchtig, aber ich habe ihren Siedepunkt mit Genauigkeit nicht bestimmen können. Zinkmethyl verbindet sich direkt mit Sauerstoff, Chlor, Jod u. s. w. zu etwas unbeständigen Verbindungen, deren Beschreibung ich mir für eine spätere Mittheilung vorbehalte. Es hat grössere Verwandtschaft zu Sauerstoff als Kalium, entzündet sich sofort an der Luft und verbrennt mit schön grünlichblauer Flamme und weissen Wolken von Zinkoxyd; in Berührung mit reinem Sauerstoff verbrennt es unter Explosion, und die Anwesenheit der geringsten Menge desselben in den Dämpfen brennbarer Gase theilt diesen Selbstentzündlichkeit im Sauerstoff mit. Auf Wasser gegossen zersetzt das Zinkmethyl mit explosiver Heftigkeit das Wasser unter Licht- und Wärmeentwickelung, mässigt man die Einwirkung, so sind die Zersetzungsprodukte nur Zinkoxyd und Methylwasserstoff (C_2H_3Zn und $\dot{H} = C_2H_3H$ und $\dot{Z}n$).

Die ausserordentliche Verwandtschaft des Zinkmethyls zum Sauerstoff, seine Zusammensetzung und die Leichtigkeit seiner Darstellung wird es ohne Zweifel zu einer grossen Mannigfaltigkeit von Umwandlungen organischer Verbindungen geeignet machen. Wahrscheinlich wird man Sauerstoff, Chlor u. s. w. Atom für Atom durch Methyl ersetzen können und so ganz neue Reihen organischer Verbindungen erhalten, die klarere Einsicht

in die rationelle Zusammensetzung anderer gestatten. Ich beabsichtige diese Art Untersuchungen im Studium der analogen Aethyl- und Amylverbindungen fortzusetzen.

Prüfung des Gases α. Von einer Quantität dieses Gases, in dem keine Spur Jodmethylgas mehr vorhanden war, wurde das spec. Gew. bestimmt. Die erhaltenen Zahlen sind:

Temperatur des Zimmers	18,°6 C.
Barometerstand	742,2 Mm.
Innere Höhe der Quecksilbersäule	15,2 Mm.
Gewicht des Gefässes mit Gas	35,4161 Grm.
Temperatur im Waagengehäuse	19,°6 C.
Gewicht des Gefässes mit trockner Luft	35,45 Grm.
Temperatur im Waagengehäuse	20,°2 C.
Inhalt des Gefässes	140,51 C. C.

Hieraus ergiebt sich das spec. Gew. zu 0,79598.

Die eudiometrische Analyse des Gases lieferte folgendes Resultat:

	Beobachtetes Volum.	Temperatur.	Unterschied der Quecksilber-Säule.	Barom.	Corrigirtes Volum b. 0°C. u. 1 Meter Druck.
1. im kleinen Eudiometer.			Mm.	Mm.	
Angewendetes Gas (trocken)	194,7	18,°6C.	2,1	754,2	137,06
Gas nach Einwirkung rauchender Schwefelsäure (trocken)	194,8	18,7	2,2	753,5	137,03
Gas nach Entfernung der zur Verbrennung bestimmten Probe (trocken)	153,8	19,0	22,0	741,0	103,38
Gas nach Einwirkung des Alkohols	82,0	18,7	7,0	741,4	53,72
2. im Verbrennungs-Eudiometer.					
Angewendetes Gas (feucht) (a)	101,5	18,9	621,7	752,4	10,86
„ „ „ (b)	104,2	18,8	619,2	750,5	11,23
Gas nach Zusatz v. Sauerst. (feucht) (a)	388,1	18,6	311,7	752,0	154,20
„ „ „ „ „ „ (b)	371,2	18,9	330,6	750,2	140,04
„ „ der Explosion (feucht) (a)	354,6	18,5	345,8	752,2	129,71
„ „ „ „ „ (b)	335,0	18,9	367,7	750,2	114,76
„ „ Absorption d. $\ddot{C}$ (trocken) (a)	321,1	18,3	376,9	752,0	112,88
„ „ „ „ „ (b)	299,0	18,2	401,3	750,3	97,83
„ „ Zusatz von H (trocken) (a)	745,1	18,7	0,8	751,1	523,19
„ „ „ „ „ (b)	707,0	18,4	26,9	750,6	479,33
„ „ der Explosion (feucht) (a)	428,3	18,7	274,1	750,5	184,54
„ „ „ „ „ (b)	431,6	18,7	273,4	749,8	185,96

Analyse 1. zeigt die Abwesenheit aller Glieder der Gruppe des ölbildenden Gases, also besteht das Gemenge aus:

48,04 p. C. durch Alkohol absorbirbaren
und 51,96 „ „ „ nicht absorbirbaren Gases.

Das Verhalten des Aethyl- und Amyl-Jodids gegen Zink (s. Quart. Journ. of the Chem. Soc. II. p. 265. III, 30.) veranlasste mich zu der Vermuthung, dass die gasförmigen Zersetzungsprodukte des Methyljodids aus Methyl, Methylwasserstoff und dem ersten Gliede aus der Reihe des ölbildenden Gases, Methylen, bestehen würden, aber die Analysen bewiesen die Abwesenheit des Methylens, und wenn man drei Gleichungen mit Ausdrücken für Methyl, Methylwasserstoff und Methylen ansetzt, so erhält man für letzteres negativen Werth. Die Volumina von Methyl und Methylwasserstoff lassen sich leicht durch folgende Gleichungen finden, in denen A das Volum des brennbaren Gases, B die nach der Explosion mit Sauerstoff entstandene Zusammensetzung, x das Volum Methyl und y das Volum Methylwasserstoff bezeichnen, und worin die Zusammenziehung durch die Explosion des Methyls mit Sauerstoff 2,5 mal dessen Volum und die durch Explosion des Methylwasserstoffs dessen gleiches Volum ausmacht:

$$x + y = A$$
$$\tfrac{5}{2}x + 2y = B$$
$$x = 2B - 4A$$
$$y = 5A - 2B$$

Nach Analyse 2 (a) ergaben 10,88 Vol. des brennbaren Gases bei der Explosion mit Sauerstoff eine Zusammenziehung = 24,49 Vol. und nach Analyse 2 (b) 11,23 Vol. eine Zusammenziehung = 25,28 Vol. Hieraus folgt, mit Anwendung der vorhergehenden Gleichungen, die procentige Zusammensetzung des Gasgemisches:

	2 (a)	2 (b)	Mittel
Methyl	50,18	50,22	50,20
Methylwasserstoff	49,82	49,78	49,80

und dies Resultat wird bestätigt durch die Einwirkung des Alkohols in Analyse 1. und durch das spec. Gew. des Gasgemisches, wie sich aus Nachstehendem ergiebt:

Methyl	50,20 × 1,0365	=	52,0323
Methylwasserstoff	49,80 × 0,5528	=	27,5294
	100		79,5617

$$\frac{79{,}5617}{100} = 0{,}795617$$

Das Experiment ergab 0,79598 spec. Gew.

Die Entstehung des Methylwasserstoffs in dem Gasgemisch ist leicht begreiflich bei der Flüchtigkeit des Zinkmethyls und der Art, wie das Gas gesammelt ist. Wo immer das Gas mit Wasser in Berührung kam, da entstand Aufbrausen und ein flockiger Niederschlag von Zinkoxyd.

Noch habe ich mich nicht bemüht, das Methyl frei von Methylwasserstoff zu bekommen, aber ich zweifle nicht, dass, wenn man das Gas über Quecksilber auffängt und den Zinkmethyldampf durch trocknes Jod absorbiren lässt, das Methyl in reinem Zustand erhalten wird. Es gleicht in seinen physikalischen und chemischen Eigenschaften vollkommen dem Methyl, welches Kolbe durch Elektrolyse der Essigsäure erhielt.

Prüfung des Gases β. Dies Gas, welches durch die Einwirkung des Wassers auf die festen und flüssigen Zersetzungsprodukte des Jodmethyls durch Zink sich entwickelt hatte, erwies sich, wie schon im Voraus anzunehmen war, als reiner Methylwasserstoff, entstanden durch die Zersetzung des Zinkmethyls, mit welchem das krystallinische Jodzink gesättigt war. Seine eudiometrische Analyse ergab, während absoluter Alkohol bei 19° C. und 732,6 Mm. Druck nur 0,175 Vol. davon absorbirte, folgende Resultate:

	Beobachtetes Volum.	Temperatur.	Unterschied der Quecksilber-Säule.	Barom.-Stand.	Corrigirtes Volum b. 0°C. u. 1 Meter Druck.
1. im kleinen Eudiometer.			Mm.	Mm.	
Angewendetes Gas (trocken)	168,9	18,6°C.	3,6	750,2	118,05
Gas n. Einwirkung rauchend. $\dddot{S}$ (trocken)	169,5	18,7	3,7	749,8	118,35
2. im Verbrennungs-Eudiometer.					
Angewendetes Gas (feucht)	126,7	18,9	595,1	744,9	15,83
Gas nach Zusatz v. Sauerst. (feucht)	344,9	18,9	357,7	744,8	119,64
„ „ Explosion (feucht)	295,9	18,9	408,7	744,5	88,44
„ „ Absorption der $\ddot{C}$ (trocken)	260,7	18,6	446,1	744,3	72,78
„ „ Zusatz von H (trocken)	705,7	18,5	24,6	741,3	473,66
„ „ der Explosion (feucht)	513,0	18,6	193,6	741,1	255,35

Diese Resultate stimmen fast genau mit den obigen, wonach 1 Vol. Gas 2 Vol. Sauerstoff verzehrt und 1 Vol. Kohlensäure bildet.

15,83 Vol. brennb. Gas. braucht. 31,04 Vol. Sauerst. u. bildet. 15,66 Kohlens.
Verhältn. 1 : 1,96 : 0,99

Zwei Zersetzungen treten also ein bei der Einwirkung des Zinks auf Jodmethyl, zuerst die, wobei sich Jodzink und Methyl bilden (C_2H_3J und $Zn = C_2H_3$ und ZnJ), sodann die, wobei sich Jodzink und Zinkmethyl bilden (C_2H_3J und $2\,Zn = C_2H_3Zn$ und ZnJ).

Zinkäthyl. Dieser Körper bildet sich genau unter denselben Umständen, wie Zinkmethyl, wenn man statt Jodmethyl Jodäthyl anwendet. Er stellt eine farblose, durchsichtige, stark Licht brechende Flüssigkeit von eigenthümlich durchdringendem Geruch dar, ist weniger flüchtig als Zinkmethyl und lässt sich nicht so leicht rein darstellen, weil er kleine Mengen Aethylgas leicht aufgelöst behält. Auch seine Verwandtschaften sind schwächer als die des Zinkmethyls und er entzündet sich nur von selbst, wenn er in beträchtlichen Quantitäten der Luft ausgesetzt wird. Lässt man ihn allmählich Sauerstoff absorbiren, so bildet sich ein weisses amorphes Oxyd; er verbindet sich übrigens direct auch mit Chlor, Jod und Brom. Mit Wasser zersetzt er sich sofort in Zinkoxyd und Aethylwasserstoff C_4H_5Zn und $\dot{H} = C_4H_5\,H$ und $\dot{Z}n$. Seine Formel ist C_4H_5Zn. Die vollständige Geschichte dieser und der folgenden Verbindung verspare ich für eine spätere Mittheilung.

Zinkamyl entsteht, wenn Jodamyl durch Zink bei 180° C. zersetzt wird. Es ist eine farblose und durchsichtige Flüssigkeit, die an der Luft weisse Dämpfe ausstösst, aber sich nicht von selbst entzündet. Mit Wasser zersetzt sie sich in Zinkoxyd und Amylwasserstoff ($C_{10}H_{11}Zn$ und $\dot{H} = C_{10}H_{11}H$ und $\dot{Z}n$. Ihre Formel ist also nach der Analogie mit dem Zinkmethyl $C_{10}H_{11}Zn$.

Einwirkung des Quecksilbers auf Jodmethyl bei Gegenwart von Licht.

Wird Jodmethyl in Berührung mit Quecksilber dem Sonnenlicht ausgesetzt, so färbt es sich bald roth von ausgeschiedenem Jod, nach einigen Stunden verschwindet jedoch diese Färbung wieder und eine geringe Menge gelbes Jodquecksilber setzt sich ab. Nachdem das Sonnenlicht einige Tage eingewirkt hat, merkt man eine beträchtliche Verminderung des Quecksilbers und an den Seiten des Gefässes beginnen sich weisse Krystalle anzusetzen; endlich ungefähr nach einer Woche erstarrt die Flüssig-

keit zu einer farblosen krystallinischen Masse. Wird diese mit Aether digerirt, so löst sich die neue Verbindung und kann so von dem Quecksilber und der kleinen Menge ausserdem gebildeten Jodsilbers getrennt werden. Nur wenig Gas entwickelt sich während der Entstehung der weissen Krystalle. Die letztern scheiden sich bei freiwilliger Verdunstung ihrer ätherischen Lösung in Gestalt kleiner farbloser Säulen aus, welche im Vacuo getrocknet bei der Analyse folgendes Resultat gaben:

0,317 Grm. in Alkohol gelöst und mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt gaben 0,2142 Grm. Jodsilber.

0,6205 Grm. mit Kupferoxyd verbrannt lieferten 0,0813 Grm. C̈, 0,0505 Grm. Wasser und 0,596 Grm. Quecksilberjodür. Das Quecksilberjodid, wovon eine kleine Menge in Jodid und Quecksilber sich zersetzte, wurde als Anflug am Ende der Verbrennungsröhre, von welcher ein Paar Zoll für diesen Zweck leer gelassen und aus dem Ofen herausgerückt waren, aufgesammelt. Dieser Theil der Röhre wurde nach der Verbrennung abgeschnitten und zuerst vor, dann nach der Verflüchtigung des Jodids gewogen. Die erhaltenen Zahlen stimmen sehr nahe mit der Formel C_2H_3HgJ.

Atome.			In 100 Theilen: Berechnet.	Gefunden. 1.	2.
C	2	12	3,51	—	3,57
H	3	3	0,88	—	0,90
Hg	1	200	58,51	—	96,05
J	1	126,84	37,10	36,56	

Diese Verbindung ist demnach offenbar das Jodid eines neuen organisch-metallischen Körpers, der aus 1 At. Methyl und 1 At. Quecksilber besteht und für den ich den Namen *Hydrargyromethyl* vorschlage. Er bildet sich folgendermassen C_2H_3J und Hg $=$ C_2H_3HgJ.

Das Hydrargyromethyljodid ist eine weisse Masse, die in perlmutterglänzenden Säulchen krystallisirt, unlöslich in Wasser, mässig löslich in Alkohol und sehr löslich in Aether und Jodmethyl, aus welchen Lösungsmitteln es sich bei freiwilliger Verdunstung unverändert ausscheidet. Es ist bei gewöhnlicher Temperatur etwas flüchtig und stösst einen schwachen aber eigen-

thümlich unangenehmen Geruch aus, der am Gaumen einige Tage einen ekelhaften Geschmack hinterlässt; bei 100° C. ist es flüchtiger und die Krystalle verschwinden dann schnell in einem Luftstrom. Bei 143° C. schmilzt es und sublimirt ohne Zersetzung, indem es sich in glänzenden sehr dünnen Krystallblättchen verdichtet. Durch fixe Alkalien und Ammoniak wird es in Hydrargyromethyloxyd zersetzt, welches im Ueberschuss des Reagens sich löst; aus diesen Lösungen fällt Schwefelammonium das Hydrargyromethylsulphid als schwach gelben flockigen Niederschlag von eigenthümlichem und unerträglichem Geruch. Ich habe nicht weiter die Reactionen dieses merkwürdigen Körpers untersucht noch auch die Isolirung des Hydrargyromethyls versucht.

Eine ähnliche Verbindung bildet sich, wiewohl schwierig, unter ähnlichen Verhältnissen mit Amyl, aber mit Aethyl habe ich keine hervorbringen können; das Jodäthyl liefert, wie ich früher (*Quart. Journ. of the Chem. Soc. III*, *331*) zeigte, mit Quecksilber dem Sonnenlicht ausgesetzt Quecksilberjodid und ein Gemisch von Aethyl, Aethylwasserstoff und ölbildendem Gas.

Ich habe auch einige vorläufige Versuche mit andern Metallen gemacht und bemerkt, dass die meisten mit Methyl, Aethyl und Amyl Verbindungen einzugehen vermögen; unter denen, die sich am Licht sehr leicht verbinden und interessante Resultate zu versprechen scheinen, nenne ich Arsenik, Antimon, Chrom, Eisen, Mangan und Cadmium.

So unvollkommen unsere Kenntniss der organisch-metallischen Körper noch erscheinen mag, so mag ich doch diese Mittheilung nicht schliessen, ohne die Aufmerksamkeit auf einige besondere Eigenthümlichkeiten jener Verbindungen zu lenken, die wenigstens einiges Licht auf ihre rationelle Zusammensetzung zu werfen versprechen, wenn sie uns nicht etwa zu gründlichen Modificationen unserer Ansichten über chemische Verbindungen im Allgemeinen und speciell über die interessante Classe der gepaarten Verbindungen veranlassen sollten.

Dass Stannäthyl, Zinkmethyl, Hydrargyromethyl u. s. w. vollkommen analog mit dem Kakodyl sind, darüber kann wohl kein Zweifel obwalten, denn sie verbinden sich, wie dieses, mit

den elektronegativen Metalloiden direct zu ächten Salzen, aus denen in den meisten vielleicht in allen Fällen die ursprüngliche Gruppe unverändert sich wieder abscheiden lässt. Die Ansicht über die neuen Körper muss sich daher auch auf das Kakodyl erstrecken. Die Entdeckung und Isolirung dieses sogenannten organischen Radicals, durch Bunsen war sicherlich einer der wichtigsten Schritte in der Entwickelung der organischen Chemie, dessen Einfluss auf unsere theoretischen Ansichten von der Zusammensetzung gewisser Classen organischer Verbindungen nicht hoch genug veranschlagt werden kann. Man konnte unmöglich das auffallende Verhalten dieser Körper betrachten, ohne in ihnen eine merkwürdige Bestätigung für die Theorie der organischen Radicale zu finden, die Berzelius und Liebig aufstellten.

Die Bildung, Eigenschaften und Zersetzungsprodukte des Kakodyls liessen vor einiger Zeit keinen Zweifel übrig über die Anwesenheit des Methyls in ihm, und Kolbe schlug vor, es als Arsenmethyl [$(C_2H_3)_2As$] zu betrachten. So lange das Kakodyl als vereinzeltes Beispiel dastand, konnte man jene Ansicht kaum bestreiten; aber jetzt, seitdem wir die Eigenschaften und Reactionen einer beträchtlichen Anzahl analoger Körper kennen gelernt haben, erheben sich Gründe, welche, wie ich meine, heftig gegen jene Ansicht streiten, sie vielleicht ganz unhaltbar machen. Nach der Theorie der zusammengesetzten Radicale sind Kakodyl und die ihm verwandten Verbindungen so zusammengesetzt:

Kakodyl	$(C_2H_3)_2As$.
Kakodyloxyd	$(C_2H_3)_2AsO$.
Kakodylige Säure	$(C_2H_3)_2AsO_3$.
Stannmethyl	$(C_2H_3)Sn$.
Stannäthyl	$(C_4H_5)Sn$.
Stannäthyloxyd	$(C_4H_5)SnO$.
Stannamyl	$(C_{10}H_{11})Sn$.
Zinkmethyl	$(C_2H_3)Zn$.
Zinkäthyl	$(C_4H_5)Zn$.
Zinkamyl	$(C_{10}H_{11})Zn$.
Stibäthyl	$(C_4H_5)_3Sb$.
Stibäthyloxyd	$(C_4H_5)_3SbO_2$.
Stibmethyloxyd	$(C_2H_3)_4SbO$.
Hydrargyromethyl	$(C_2H_3)Hg$.
Hydrargyromethyljodid	$(C_2H_3)HgJ$.

Es ist allgemeine Annahme; dass, wenn ein Körper in gepaarte Verbindung eingeht, sein wesentlicher chemischer Character durch den Paarling nicht beeinträchtigt wird, so z. B. haben die Reihen der Säuren $C_nH_nO_4$, welche durch die Verbindung der Radicale $C_nH_{(n+1)}$ mit Oxalsäure entstehen, dasselbe Neutralisationsvermögen wie die ursprüngliche Oxalsäure. Wenn wir daher annehmen, dass die oben angeführten organisch-metallischen Körper mit verschiedenen Kohlenwasserstoffen gepaarte Metalle seien, so müssen wir erwarten, dass die chemischen Beziehungen des Metalls zu Sauerstoff, Chlor, Schwefel etc. ungeändert geblieben sind; ein Blick auf die Formeln jener Verbindungen lehrt aber, dass dies durchaus nicht der Fall ist. Zwar ist es wahr, das Kakodyl hat ein Oxyd und eine Säure, von denen ersteres einem etwas problematischen Arsenoxyd und letztere der arsenigen Säure entspricht; aber eine der Arseniksäure entsprechende Verbindung kann man nicht darstellen. Man kann nicht dagegen einwenden, dass die kakodylige Säure durch die zur höhern Oxydation erforderlichen kräftigen Reagentien zersetzt werde, denn concentrirte Salpetersäure kann man über kakodylige Säure abdestilliren, ohne dass diese zersetzt oder im geringsten oxydirt wird. Dieselbe Anomalie tritt noch schlagender beim Stannäthyl hervor; dieses müsste sich doch wenigstens in zwei Verhältnissen mit Sauerstoff vereinigen, um die dem Oxydul und Oxyd entsprechenden Verbindungen zu liefern; nun oxydirt sich zwar Stannäthyl an der Luft schnell zu Oxydul, aber diese Verbindung zeigt nichts von dem Bestreben, sich mit mehr Sauerstoff zu verbinden, welches für das Zinnoxydul so charakteristisch ist, ja, man kann es sogar mit verdünnter Salpetersäure kochen, ohne dass es Zeichen von Oxydation giebt, es ist mir durchaus nicht gelungen, eine höhere Oxydationsstufe darzustellen; erst wenn die Gruppe ganz zerrissen und das Aethyl abgeschieden ist, kann das Zinn zu Zinnoxyd umgewandelt werden. Auch Stibäthyl verbindet sich nicht mit mehr oder weniger als 2 Aeq. Sauerstoff, Schwefel, Jod u. s. w. und liefert so Verbindungen, die überhaupt nicht unter den Verbindungen des blossen Antimons Repräsentanten finden.

Wenn man die Formeln der unorganischen chemischen Verbindungen betrachtet, so wird selbst ein oberflächlicher Beobachter von der allgemeinen Gleichmässigkeit derselben überrascht:

die Verbindungen von Stickstoff, Phosphor, Antimon und Arsenik speciell bezeugen die vorzugsweise Geneigtheit dieser Elemente zur Verbindung mit 3 oder 5 Atomen anderer Elemente, so haben wir NO_3, NH_3, NJ_3, PO_3, PCl_3, PH_3, SbO_3, SbH_3, $SbCl_3$, AsO_3, AsH_3, $AsCl_3$, ferner NO_5, NH_4O, NH_4J, PO_5, PH_4J. Ohne eine Hypothese über die Ursache für diese symmetrische Atomengruppirung aufstellen zu wollen, leuchtet es hinlänglich ein, dass solch ein Bestreben oder Gesetz vorhanden ist und dass, welches auch immer der Charakter der sich verbindenden Atome sei, die Verbindungskraft der sich anziehenden Elemente immer, wenn ich mich so ausdrücken darf, durch dieselbe Anzahl jener Atome gesättigt wird. Es war sicherlich ein Lichtblick in das Walten dieses Gesetzes bei den complicirten organischen Körpern, der Laurent und Dumas zum Ausspruch der Theorie der Typen veranlasste, und hätten jene ausgezeichneten Chemiker mit ihrer Ansicht nicht das Gebiet, auf welchem sie durch die damals vorhandenen Thatsachen wohl unterstützt wurden, überschritten, hätten sie nicht behauptet, dass die Eigenschaften einer organischen Verbindung von der Anordnung, nicht von der Natur der einzelnen Atome abhängen, so würde ihre Theorie zur Entwickelung der Wissenschaft ohne Zweifel mehr beigetragen haben, als sie es gethan hat. Solch eine Annahme konnte nur zu einer Zeit gemacht werden, wo die sie begründenden Thatsachen gering und unvollkommen waren, mit fortschreitendem Studium der Substitutionserscheinungen wurde sie unhaltbar und die ursprünglichen Principien der elektrochemischen Theorie nahmen ihre Herrschaft wieder ein. Die Bildung und Untersuchung der organisch-metallischen Körper nun versprechen eine Verschmelzung der beiden Theorien, welche so lange die Meinungen der Chemiker getheilt haben und zu voreilig für unvereinbar gehalten wurden, zu unterstützen. Denn während es einerseits klar ist, dass gewisse Typen von Verbindungsreihen existiren, ist es andererseits einleuchtend, dass die Eigenschaften des vom ursprünglichen Typus abgeleiteten Körpers wesentlich vom elektrochemischen Charakter seiner einzelnen Atome abhängen, und nicht bloss von der relativen Stellung dieser Atome. Wenn das Zink z. B. mit 1 At. Sauerstoff sich vereinigt, wird seine Elektropositivität fast aufgehoben und es kann dann nur noch durch die äusserst oxydirende Kraft des Wasserstoffsuperoxyds zu einem höhern sehr unbeständigen Oxyd

werden; aber in Verbindung mit 1 Aeq. Methyl oder Aethyl sind die positiven Eigenschaften des Zinks sogar erhöht und die Verwandtschaft der neuen Verbindung zu elektronegativen Elementen ist so gross, dass sie sich freiwillig entzündet. Aehnlich verhält es sich beim Antimon in der Verbindung mit Aethyl.

Betrachtet man die Schwefel-, Sauerstoff- oder Chlorverbindungen eines jeden Metalls als den wahren Molekülartypus der organisch-metallischen Körper, die von ihm durch Substitution einer organischen Gruppe an die Stelle des Schwefels, Sauerstoffs etc. abgeleitet sind, so verschwinden die oben angeführten Anomalien ganz und wir haben folgende

unorganische Typen	und	organisch-metallische Derivate:
$As\left\{\begin{matrix}S\\S\end{matrix}\right\}$	$As\left\{\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\end{matrix}\right\}$	Kakodyl.
$As\left\{\begin{matrix}O\\O\\O\end{matrix}\right\}$	$As\left\{\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\\O\end{matrix}\right\}$	Kakodyloxyd.
$As\left\{\begin{matrix}O\\O\\O\\O\\O\end{matrix}\right\}$	$As\left\{\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\\O\\O\\O\end{matrix}\right\}$	kakodylige Säure.
$Zn\ O$	$Zn(C_2H_3)$	Zinkmethyl.
$Zn\left\{\begin{matrix}O\\Ox\end{matrix}\right\}$	$Zn\left\{\begin{matrix}C_2H_3\\Ox\end{matrix}\right\}$	Zinkmethyloxyd.
$Sb\left\{\begin{matrix}O\\O\\O\end{matrix}\right\}$	$Sb\left\{\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}$	Stibäthyl.
$Sb\left\{\begin{matrix}O\\O\\O\\O\\O\end{matrix}\right\}$	$Sb\left\{\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\\C_4H_5\\O\\O\end{matrix}\right\}$	Stibäthylbioxyd $Sb\left\{\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\\C_4H_5\\C_4H_5\\O\end{matrix}\right\}$ Stibäthyloxyd*)

*) Diese Verbindung ist unseres Wissens nicht bekannt. Sollte nicht vielleicht ein Druckfehler die Formel des Stibmethyloxyds $Sb\left\{\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\\C_2H_3\\C_2H_3\\O\end{matrix}\right\}$ in die des Stibäthyloxyds verwandelt haben? D. Red.

unorganische Typen	und	organisch-metallische Derivate:
$Sn\,O$		$Sn(C_4H_5)$ Stannäthyl.
$Sn\begin{Bmatrix}O\\O\end{Bmatrix}$		$Sn\begin{Bmatrix}C_4H_5\\O\end{Bmatrix}$ Stannäthyloxyd.
$Hg\begin{Bmatrix}J\\J\end{Bmatrix}$		$Hg\begin{Bmatrix}C_2H_3\\J\end{Bmatrix}$ Hydrargyromethyljodid.

Die einzige Verbindung, die nicht mit dieser Ansicht übereinstimmt, ist die Aethylstibylsäure, für welche Löwig die Formel $C_4H_5SbO_5$ giebt; da aber diese Verbindung noch nicht hinreichend vollständig studirt ist, so ist es möglich, dass weitere Untersuchungen ihre abweichende Zusammensetzung aufklären werden.

Diese Ansicht von der Constitution der organisch-metallischen Verbindungen entfernt sie offenbar von der Classe der organischen Radicale und stellt sie in die nächste Beziehung zum Ammoniak und zu den Basen von Wurtz, Hofmann und Paul Thénard. In der That ist die nahe Beziehung des Stibäthyls zum Ammoniak, auf die zuerst Gerhardt aufmerksam machte, durch das Verhalten des Stibäthyls zu den Haloidverbindungen des Methyls und Aethyls hinreichend erläutert. Wir besitzen im Stibäthyl einen merkwürdigen Beleg für die Aeusserungen des oben angedeuteten Gesetzes der symmetrischen Gruppirung und es zeigt diese Verbindung, dass die Entstehung einer fünfatomigen Gruppe aus einer dreiatomigen durch die Aufnahme zweier Atome entweder desselben oder des entgegengesetzten elektrochemischen Charakters vor sich gehen kann. Dies merkwürdige Verhalten veranlasst zu der Frage: kommt diese Eigenschaft auch den correspondirenden Verbindungen des Arseniks, Phosphors und Stickstoffs zu? und kann die Stelle eines jeden der 5 Atome, mit denen diese Elemente sich verbinden, gleicherweise durch einen elektronegativen wie durch einen positiven Stoff eingenommen werden? Diese Frage kann nicht lange unbeantwortet bleiben.

Sollten die eben von mir ausgesprochenen Ansichten durch künftige Untersuchungen eben so wie durch die bis jetzt gekannten Thatsachen bestätigt werden, so müssen sie eine durchgreifende Aenderung in der Nomenklatur hervorrufen. Ich habe selbst für die in dieser Abhandlung neu beschriebenen Körper das neue System der Bezeichnungsweise nicht einzuführen ge-

wagt, weil übereilte Aenderungen dieser Art, wenn sie nicht unerlässlich, immer zu beklagen sind.

In Uebereinstimmung mit meinen Ansichten über die Constitution der organisch-metallischen Verbindungen würde folgende Bezeichnung am passendsten sein:

Arsenikverbindungen.

$(C_2H_3)_2As$ Arsenbimethid.
$(C_2H_3)_2AsO$ Arsenbimethidoxyd.
$(C_2H_3)_2AsO_3$ Arsenbimethidsäure.
$\dot{K}(C_2H_3)_2AsO_3$ arsenbimethidsaures Kali.

Zinkverbindungen.

$(C_2H_3)Zn$ Zinkmethid.
$(C_4H_5)Zn$ Zinkäthid.
$(C_{10}H_{11})Zn$ Zinkamylid.

Zinnverbindungen.

$(C_2H_3)Sn$ Zinnmethid.
$(C_2H_3)SnJ$ Zinnmethidjodid.
$(C_4H_5)Sn$ Zinnäthid.
$(C_4H_5)SnO$ Zinnäthidoxyd.
$(C_4H_5)SnCl$ Zinnäthidchlorid.
$(C_4H_5)SnO\dddot{S}$ schwefelsaures Zinnäthidoxyd.
$(C_{10}H_{11})Sn$ Zinnamylid.
$(C_{10}H_{11})SnO$ Zinnamylidoxyd.

Antimonverbindungen.

$(C_2H_3)_3Sb$ Antimontrimethid.
$(C_2H_3)_4Sb$ Antimonquadrimethid.
$(C_4H_5)_3Sb$ Antimontriäthid.
$(C_4H_5)_3SbO_2$ Antimontriäthidoxyd.

Quecksilberverbindungen.

$(C_2H_3)Hg$ Quecksilbermethid.
$(C_2H_3)HgJ$ Quecksilbermethidjodid.

In Bezug auf die Benennungsweise der neuen Körper, die in dieser Abhandlung beschrieben sind, habe ich das bei der Nomenklatur der organischen Basen übliche Princip festgehalten,

dass die Endung „inum" einen Körper bezeichnet, der sich mit einem Aeq. Sauerstoff, Chlor etc., wie Ammonium, verbindet*) und die Endung „in" solche, welche sich, wie Ammoniak, mit zwei hinzutretenden Atomen vereinigt.

XXIV.
Ueber das Chinidin.

Von

Bussy und **Guibourt.**

(*Journ. de pharm et de chim. XXII*, 401. Dec. 52.)

C. Henry und A. Delondre erkannten zuerst 1833 (*Journ. de pharm. XIX, 633*) das Chinidin; ein Jahr später aber erklärten sie es für eine eigenthümliche Form des Chinins, welche im wasserfreien Zustande dieselbe Zusammensetzung besitze wie das Chinin und ein wasserfreies schwefelsaures Salz von der Zusammensetzung des schwefelsauren Chinins bilde.

1844 entdeckte Winckler in einem käuflichen schwefelsauren Chinin das nämliche Alkaloid, so wie in dem Auszuge einer Art Chinarinde, neben Chinin. Nach Winckler krystallisirt es sehr leicht bald in graden Prismen, bald in mikroskopischen rhombischen Tafeln. Es verliert bei 100° kein Wasser und kann selbst bis zum Schmelzen stundenlang erhitzt werden,

---

*) In der Uebersetzung ist die Endung „ium" weggelassen und statt Zinkmethylium, Zinkäthylium u. s. w. immer Zinkmethyl, Zinkäthyl u. s. w. geschrieben. Es konnte diese Abkürzung um so leichter gewagt werden, da das Nomenklaturprincip des Verf. noch nicht im Deutschen eingebürgert und Missverständnisse nicht möglich waren, weil in der ganzen Abhandlung ausser Stibäthin keine Verbindung mit der Endung „in" erwähnt wird. Uebrigens würde man im Deutschen am einfachsten die Endung „ium" immer weglassen, dann endigen sich unsere Bezeichnungen für jene Classe von Verbindungen auf „yl", während wir die Endung „in" in den vom Verf. vorgeschlagenen Fällen ebenfalls anwenden können. D. Red.

ohne an Gewicht merklich abzunehmen. Sein schwefelsaures Salz ist sehr bitter und dem des Chinins sehr ähnlich; wird es durch ein Alkali zersetzt, so ist der Niederschlag, gewaschen und an der Luft getrocknet, sehr weiss, undurchsichtig, leicht, sehr voluminös, ähnlich der kohlensauren Magnesia.

Das Chinidin ist in kaltem Wasser sehr wenig löslich, viel löslicher in kaltem Alkohol von 80 p. C., in kochendem Alkohol fast in jedem Verhältniss löslich, wenig löslich in Aether. 1 Th. löst sich bei 12,50° in 144,5 Th. Aether. Das schwefelsaure Salz ist dem schwefelsauren Chinin ganz gleich, besitzt dieselbe Löslichkeit in kaltem und heissen Wasser, in Alkohol und Aether und zeigt auch dieselbe chemische Zusammensetzung; Winckler fand 74 Th. Alkaloid, 9,40 Schwefelsäure und 16,60 Wasser; dies ist die Zusammensetzung des krystallisirten schwefelsauren Chinins. Das Platindoppelsalz unterscheidet sich in der Zusammensetzung ebenfalls nicht von dem Platinsalz des Chinins. W. erhielt 26,30 met. Platin. Die phosphorsauren Salze des Chinins und Chinidins sind dreibasisch, enthalten aber verschiedene Mengen Wasser, ersteres enthält 3, letzteres 12 Aeq. Wasser.

Vor Kurzem veröffentlichte van Heijningen eine Abhandlung über eine neue Base aus einem aus Deutschland eingeführten Chinoidin; derselbe betrachtet sie als einen besondern Hydratzustand des Chinins und nennt sie *Chinin* β, während er das gewöhnliche Chinin *Chinin* α bezeichnet. Diese Base scheint das Chinidin Winckler's zu sein, obgleich die angegebenen Eigenschaften nicht ganz übereinstimmen; es ist aber möglich, dass der eine oder der andere dieser beiden Chemiker, oder beide, ein von Chinin oder Cinchonin nicht ganz freies Alkaloid untersucht haben.

Die Resultate Heijningen's sind folgende:

1) Das *Chinin* β besitzt wasserfrei dieselbe Zusammensetzung wie wasserfreies Chinin. (O. Henry und Winckler erhielten dasselbe Resultat.)

2) *Chinin* β nimmt nur 2 Aeq. Wasser auf, *Chinin* α dagegen 3. (Nach Winckler ist das krystallisirte *Chinidin* wasserfrei; Chinin an der Luft getrocknet enthält 3 Aeq.)

3) *Chinin* β krystallisirt aus alkoholischer und ätherischer Lösung in grossen klino-rhombischen wasserhellen Pyramiden, die an der Luft undurchsichtig werden, ohne zu verwittern.

4) Bei 160° schmilzt diese Base zu einer farblosen Flüssigkeit, welche durch Erkaltung nicht krystallisirt. (Nach Winckler krystallisirt sie beim Erkalten.)

5) Sie löst sich bei 8° in 1500 Th. Wasser, 45 absolutem Alkohol, 90 Aether, in 3,7 siedendem Alkohol, in 75,0 kochendem Wasser. Die Lösungen reagiren alkalisch.

6) Bei 130° verliert sie 10,8 p. C. Wasser, oder 2 Aeq.; in wasserfreiem Zustande ist ihre Zusammensetzung wie die des Chinins α $C_{20}H_{12}NO_2$.

7) Das *weinsaure* und *oxalsaure Salz* sind sehr löslich und können nicht wie die entsprechenden Salze des Chinins α durch doppelte Zersetzung erhalten werden. Das essigsaure Salz ist ebenfalls sehr löslich; das Chlorwasserstoff- und das salpetersaure Salz sind weniger löslich als dieselben Salze des Chinins α.

8) Das *basische Chlorwasserstoffsalz des Chinins* β = 2Chβ, ClH+2HO, enthält 1 Aeq. Wasser weniger, als das salzsaure des Chinins α. Bei 120° verliert es 4,79 Wasser.

9) *Basisch-schwefelsaures Chinin* β = 2Chβ, SO_3 + 6HO, ist dem schwefelsauren Chinin α sehr ähnlich, aber mehr wollig, es löst sich bei 10° in 32 Th. absolutem Alkohol und 350 Th. Wasser. Lufttrocken verliert es bei 130° 12,838 p. C. Wasser. Das schwefelsaure Chinin α enthält 7 Aeq. Wasser und löst sich bei 10° nur in 740 Th. Wasser*).

10) Das *oxalsaure Chinin* β ist leicht löslich in Wasser und krystallisirt in perlmutterglänzenden Krystallen. Bei 120° verliert es 4,32 Wasser. Seine Eormel ist Chβ, C_2H_3, HO, wie die des oxalsauren Chinins α; dieses ist jedoch unlöslich**).

In einer spätern Abhandlung nimmt van Heijningen drei Hydrate des Chinins an, welche von einander verschiedene Salze bilden. Nach diesem soll das amorphe frisch gefällte und in

*) Das schwefelsaure Chinin enthält 8 Aeq. Wasser, wovon sich bei 100° nur 7 verflüchtigen (14,45 p. C.) Es ist viel löslicher in Wasser, als van Heijningen angiebt. Nach Howard löst sich das schwefelsaure Chinin in 335 Th. kaltem Wasser; nach den Verf. in 265 Th. Wasser von 15°.

**) Das oxalsaure Chinin entspricht dem schwefelsauren und hat die Formel 2 ChαC_2O_3, HO, wenn man das Aequivalent des Chinins nach Heijningen zu $C_{20}H_{12}NO_2$ annimmt.

dünner Schicht der Luft ausgesetzte Chinin sich langsam in Krystalle verwandeln, welche ein neues Hydrat des Chinins mit 1 Aeq. Wasser bilden. Dieses *Chinin* ist eben so wie das Chinin β sehr wenig in Alkohol löslich und krystallisirt durch Erkalten der heissen Lösung. Es bildet neutrale und basische Salze, welche mit denen von Chinin β viel Aehnlichkeit haben. Das basische schwefelsaure Chinin enthält jedoch viel weniger Wasser (nur 4,71 p. C.)

Ausser diesen Arbeiten ist noch eine von Leers erschienen (d. Journ. LVII, 21). Die Resultate aller der genannten Untersuchungen widersprechen sich bisweilen.

Wir haben mit einer kleinen Menge eines käuflichen schwefelsauren Chinins, welches wir für Chinidin erkannten, einige Beobachtungen gemacht, die wir im Folgenden mittheilen.

Prüfung eines für schwefelsaures Chinin gekauften Salzes. Das Salz zeigte fast alle äussern Eigenschaften des schwefelsauren Chinins; es bildet feine schön weisse Krystallnadeln; von Geschmack schien es etwas bitterer zu sein und war löslicher in Wasser, als Chinasalz.

Nach Howard löst sich schwefelsaures Chinin in 335 kaltem und in 33,5 siedendem Wasser; wir fanden es löslich in 265 Th. kaltem und 24 Th. siedendem Wasser. Das obige Salz löste sich in 97 Th.; nach Howard ist *schwefelsaures Chinidin* in 73 Th. kaltem und 4,20 Th. heissem Wasser löslich. *Schwefelsaures Chinin* löst sich wenig in kaltem Alkohol; 2 Grm. lösten sich in 15 Grm. 90 p. C. kochendem Alkohol, schied sich beim Erkalten fast vollständig wieder ab. Das zu *prüfende Salz* löste sich in derselben Menge kaltem Alkohol vollkommen auf.

Oxalsaures Chinin ist unlöslich in Wasser, kann leicht durch doppelte Zersetzung des schwefelsauren Salzes und oxalsauren Ammoniaks erhalten werden. Nach van Heijningen ist das *oxalsaure* Chinin *sehr löslich* und kann nicht auf diese Art dargestellt werden. Wir erhielten aus einer Lösung des schwefelsauren Chinidins (1 Grm. in 20 Grm. Wasser) mit oxalsaurem Ammoniak allmählich einen weissen Niederschlag. Durch Erkalten der Lösung bildete sich eine von der erstern wenig verschiedene Masse; das oxalsaure Chinidin ist also durch doppelte Zersetzung darstellbar. In der Flüssigkeit blieb jedoch Salz

gelöst und die Waschwässer schmeckten stark bitter, Ammoniak bewirkte darin einen reichlichen Niederschlag. Das Auswaschen wurde so lange fortgesetzt, bis Ammoniak keine Trübung mehr bewirkte. Der unlösliche Rückstand konnte demnach nur oxalsaures Chinin sein; er wog 0,19 Grm. Das schwefelsaure Salz enthielt also 0,225 Grm. Chininsalz oder 22,5 p. C.

Um schwefelsaures Chinin auf eine Beimengung von Cinchonin zu prüfen, empfiehlt Liebig 1 Grm. des schwefelsauren Salzes im Mörser mit 60 Grm. Ammoniak zu zerreiben, die Mischung in ein Gefäss zu giessen, dann 60 Grm. Aether zuzusetzen, das Ganze zu schütteln und stehen zu lassen. Die Beimengung von Cinchonin veranlasst die Bildung einer unlöslichen Schicht, welche zwischen den Flüssigkeiten schwimmt. Wir erhielten nach diesem Verfahren aus unserm Salze kein Cinchonin, auch keine Anzeichen für Chinidin. Mittelst unsers etwas abgeänderten Verfahrens zeigte sich die Anwesenheit des Chinidins dadurch, dass die unter dem Aether befindliche Schicht so undurchsichtig war, dass man das darin existirende Alkaloid für unlöslich halten konnte; auf Zusatz von mehr Aether bis zu 120 Grm. löste sich aber das Ganze vollständig auf; demnach konnte Cinchonin nicht zugegen sein, da es eine viel grössere Menge Aether zur Lösung verlangt*). Wir nahmen auf 2,5 Grm. des Salzes 15 Grm. Ammoniak und überliessen das Gemenge mehrere Stunden sich selbst; hierauf verjagten wir das meiste Ammoniak durch gelindes Erwärmen und setzten nach dem Erkalten 30 Grm. Aether zu.

Zimmer, einer der bedeutendsten Chininfabrikanten Deutschlands, bringt zur Prüfung der Reinheit des schwefelsauren Chinins 0,50 Grm. Chininsalz, 2 Grm. Wasser, 0,10 concentrirte Schwefelsäure nach einander in eine an einem Ende zugeschmolzene und mit einem Kork verschliessbare Glasröhre. Zur Lösung setzt man 1,40 Grm. Aether und 1,30 Grm. Ammoniak, schüttelt etwas um und überlässt die Röhre nun der Ruhe. Enthält das Chinin $^1/_{10}$ seines Gewichts schwefelsaures Chinin, so findet man an der Grenze der beiden Flüssigkeiten einen unlöslichen Niederschlag. Bei geringeren Mengen erhält man keinen Nieder-

*) Wir fanden das Chinidin in 158 Th., das Cinchonin in 830 Th. Aether löslich.

schlag, oder nur, wenn man mit Chinidin gesättigten Aether anwendet. Diese Fällung ist löslich in überschüssigem Aether, wenn sie von Chinidin herrührt, unlöslich, wenn sie aus Cinchonin besteht. Wir haben diese Prüfung etwas abgeändert. Die Mengen der erforderlichen Substanzen waren:

	Th.	In Gew. Grm.	In Vol. Cub.-Cent.
Schwefels. Chinin	1	2,50	—
Reiner Aether	8	20	29
Ammoniak von 22°	2	5	6
			35

Um die Wägung zu vermeiden, wenden wir eine in Cub.-Centim. getheilte Röhre an. Auf den Boden derselben bringen wir 2,50 Grm. schwefelsaures Salz, giessen darauf Aether bis zu 29 Centim., dann Ammoniak bis zu 35 Centim.; die Röhre wird verschlossen und geschüttelt. Jedes Salz, welches auf diese Weise 2 übereinanderstehende klare Flüssigkeiten giebt, kann als hinreichend frei von Chinidin und Cinchonin angesehen werden.

Fällung durch Ammoniak. Als wir 10 Grm. schwefelsaures Chinin aus einer guten Fabrik in 100 Grm. 90 p. C. Alkohol in der Wärme auflösten und mit überschüssigem Ammoniak mengten, so schied sich viel schwefelsaures Ammoniak aus, welches abfiltrirt wurde. Setzte man nun zum Filtrat 100 Grm. Wasser und überliess das Gemenge 24 Stunden lang sich selbst, so bildete sich auf dem Boden des Gefässes eine durchsichtige Schicht von Chinin von ölartigem Ansehen. Diese Schicht von der überstehenden Flüssigkeit befreit und 2 bis 3 Mal mit kaltem Wasser gewaschen wurde undurchsichtig und halb-fest, wie weisses Pech. Die abgenommene Flüssigkeit mit dem Waschwasser vermischt trübte sich milchig; gelind erhitzt und sich selbst überlassen wurde sie durchsichtig; es schieden sich aber von Neuem durchsichtige Tröpfchen ab, ohne krystallinisches Ansehen. Derselbe Versuch wurde mit dem obigen Salze angestellt. Es löste sich schon in der Kälte vollständig in Alkohol. Nach Zusatz von Ammoniak wurde das gebildete schwefelsaure Ammoniak abfiltrirt und das Filtrat mit 100 Grm. Wasser gemengt erhitzt: es bildeten sich beim Erkalten sofort kleine glänzende Blättchen, die sich langsam absetzen. Nach 24 Stunden betrug die ausgeschiedene Menge, gewaschen und getrocknet,

3,63 Grm. Sie hatte das Ansehen von Borsäure und unterschied sich durch ihre Form deutlich von Cinchonin, welches in graden rechtwinkligen Prismen krystallisirt. Die überstehende Flüssigkeit trübte sich bei Zusatz von 100 Grm. Wasser, wurde milchig und undurchsichtig wie die erste. Nach gelindem Erhitzen wurde sie klar; beim Erkalten bildete sich ein krystallinischer aber nicht glänzender Niederschlag, am Boden des Gefässes schieden sich Oeltröpfchen ab. Dieselben konnten nur von einer kleinen Menge dem untersuchten Salze beigemengten Chinins herrühren und alle Beobachtungen zeigen, dass Chinin und Chinidin sich nicht das eine in das andere umwandeln können, dass sie jedes mit den eigenthümlichen Eigenschaften gefällt werden.

Das schwefelsaure Salz, welches wir zu untersuchen beauftragt waren, enthielt 22,4 schwefelsaures Chinin und 77,6 schwefelsaures Chinidin. Die Trennung, welche wir in der oben angegebenen Weise ausführten, ist jedoch nicht vollständig.

Um die Löslichkeit dieses Chinidins in Alkohol von 90 p. C. zu bestimmen, brachten wir diesen mit einem grossen Ueberschuss des Salzes in ein Gefäss und liessen dasselbe hinreichend lange Zeit bei 15° ruhig stehen; die Flüssigkeit wurde decantirt, verdampft und der Rückstand bei 100° getrocknet. Das ungelöst gebliebene Salz wurde auf dieselbe Weise so lange behandelt, als noch Alkaloid im Ueberschuss vorhanden war.

Die Resultate waren folgende:

Alkohol gesätt.	Trockn. Produkt.	Verhältniss.
22,40	2,01	11,19 : 1
27,85	0,66	42,20 : 1
28,05	0,33	85,00 : 1
27,50	0,26	105,00 : 1

Die constante Verminderung der Löslichkeit des Chinidinsalzes können wir nur der Beimengung von Chinin zuschreiben. Wegen Mangel an Material haben wir den Versuch nicht weiter fortgeführt, glauben aber doch, dass die letztere Zahl ziemlich genau den Löslichkeitsgrad des Chinidins in Alkohol von 90 p. C. ausdrückt. Das Cinchonin besitzt eine fast eben so grosse Löslichkeit (1 in 115,78 Alkohol von 90 p. C. in 126,5 absolutem Alkohol); das Chinin ist fast in jedem Verhältniss in Alkohol von 90 p. C. löslich, in jedem Verhältniss in absolutem.

Vier ähnliche Versuche machten wir mit Aether.

Aether gesättigt.	Trockne Substanz.	Verhältn.
34,70	0,29	120 : 1
34,80	0,26	138 : 1
36,80	0,23	160 : 1
26,60	0,17	156 : 1

Wir nehmen das Mittel der beiden letzten Versuche 158,5 : 1 an. Heijningen fand die Löslichkeit 1 : 90; Winkler 144,5; Leers 143.

Die Krystallform des Chinidins scheint dem System des graden rectangulären oder rhomboidalen Prismas anzugehören.

Aus diesen Beobachtungen geht hervor, dass Chinin und Chinidin zwei verschiedene Alkaloide der Chinarinden sind, welche verschiedene physikalische und chemische Eigenschaften besitzen.

XXV.

Ueber ein allgemeines Verfahren zur Auffindung der Alkaloide in Vergiftungsfällen.

Von

Stas.

(*Journ. de pharm. et de chim. XXII*, 281. *Oct.* 52.)

Das Verfahren, dessen ich mich bediene, die Alkaloide in animalischen Substanzen aufzufinden, ist fast von dem nicht verschieden, nach welchem sie aus den Pflanzen dargestellt werden. Der einzige Unterschied besteht in der Art, sie frei und so für Lösungsmittel zugänglich zu machen.

Man weiss, dass die Alkalien saure Salze bilden, welche in Wasser und Alkohol zugleich löslich sind; eben so ist bekannt, dass eine Lösung dieser sauren Salze sich so zersetzen lässt, dass die frei gewordene Base momentan oder dauernd in der

Flüssigkeit gelöst bleibt. Ich fand, dass *die meisten festen und fixen Alkaloide, wenn sie im freien Zustande und in einer Flüssigkeit gelöst sind, durch Aether ausgezogen werden können, sofern dieser in hinreichender Menge vorhanden ist.*

Es ist also, um ein Alkaloid aus einer animalischen Substanz auszuziehen, ein Mittel aufzufinden, die fremden Substanzen zu entfernen, und eine Base, welche das Alkaloid frei macht, und es auflöst, damit es vom Aether aufgenommen werden kann. —

Lässt man Wasser und Alkohol von verschiedener Concentration successiv einwirken, so genügt dies, um die fremden Substanzen abzuscheiden und ein kleines Volumen einer Lösung zu erhalten, in welcher sich das Alkaloid finden muss.

Das doppeltkohlensaure Kali oder Natron, oder die kaustischen Alkalien sind geeignet, die Alkaloide frei zu machen und in Lösung zu erhalten, insbesondere wenn diese letzteren mit einem Ueberschuss von Weinsäure oder Oxalsäure verbunden waren.

Um aus den verdächtigen Substanzen die fremden animalischen oder andern Stoffe zu fällen, wendet man allgemein das dreibasisch essigsaure Blei an; das überschüssig zugesetzte Blei wird durch Schwefelwasserstoff entfernt, doch begegnet man bei diesem Verfahren mehreren sehr bedeutenden Schwierigkeiten. Das dreibasisch essigsaure Blei fällt nicht sogleich alle fremden Substanzen; ferner bleibt Schwefelwasserstoff, welcher zur Abscheidung des Bleis dient, mit gewissen organischen Substanzen verbunden, welche durch Einwirkung der Luft und einer sehr geringen Wärme ausserordentlich veränderlich werden, aus diesem Grunde färben sich die vom Schwefelblei abfiltrirten Flüssigkeiten rasch an der Luft und entwickeln zugleich einen stinkenden Geruch, welcher sehr hartnäckig den daraus ausgezogenen Substanzen anhängt.

Die Anwendung des Bleisalzes hat noch eine andere Schwierigkeit, die, dass man fremde Metalle in die zu prüfenden Substanzen hineinbringt, so dass dieser Theil der letztern für die Prüfung auf anorganische Substanzen unbrauchbar wird. Die aufeinanderfolgende Einwirkung von Wasser und Alkohol verstattet aber auch eine Prüfung auf diese Stoffe, welcher Natur sie auch sein mögen.

Dass man sich in gerichtlich medicinischen Untersuchungen nicht der Kohle zur Entfärbung bedienen darf, ist bekannt; sie hält ausser den Farbstoffen auch die Alkaloide zurück.

Von diesen Beobachtungen ausgehend, ist der Gang der Analyse, welchen ich anwende, folgender:

Angenommen, dass ein Alkaloid im Inhalt des Magens oder der Eingeweide zu suchen sei, setzt man zu diesen Substanzen das Doppelte ihres Gewichts reinen Alkohols von möglichster Concentration*); hierauf fügt man, je nach der Quantität der zu prüfenden Flüssigkeit, $^1/_2$ bis 2 Grm. Weinsäure oder Oxalsäure zu, vorzuziehen ist die Weinsäure; das Gemenge bringt man in einen Kolben und erhitzt es bis 60 oder 75°. Nach vollständigem Erkalten filtrirt man das Ganze durch schwedisches Filtrirpapier, wäscht das Unlösliche mit concentrirtem Alkohol aus, verdampft hierauf die filtrirte Flüssigkeit in der Leere, oder man überlässt sie in einem starken Luftstrome einer Temperatur, welche 35° nicht übersteigen darf.

Wenn der Rückstand nach Verflüchtigung des Alkohols fette oder andere unlösliche Substanzen enthält, giesst man die Flüssigkeit von Neuem auf ein mit destillirtem Wasser angefeuchtetes Filter, verdampft in der Leere, bis fast zur Trockne. Das Verdampfen kann auch in einer Glocke über Schwefelsäure geschehen. Den Rückstand erschöpft man nun mit kaltem wasserfreien Alkohol; den Alkohol verdampft man an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur oder besser in der Leere; den Rückstand löst man in der möglichst kleinsten Menge Wasser, bringt die Lösung in ein Probirröhrchen und setzt nach und nach reines und gepulvertes doppeltkohlensaures Natron oder Kali hinzu, bis eine neue hinzugesetzte Menge keine Entwicklung von Kohlensäure mehr erzeugt. Das Ganze wird dann mit dem 4 oder 5fachen seines Volumens reinem Aether behandelt und der Ruhe überlassen. Wenn sich der aufschwimmende Aether voll-

---

*) Will man ein Alkaloid im Gewebe eines Organs, z. B. in der Leber, im Herzen, in den Lungen suchen, so muss man diese zuvor sehr zerkleinern, mit reinem und concentrirtem Alkohol erweichen, hierauf auspressen und mittelst Alkohol das Gewebe an allen löslichen Substanzen erschöpfen. Die erhaltene Flüssigkeit behandelt man wie ein Gemenge *der verdächtigen* Substanz und Alkohol.

ständig geklärt hat, dekantirt man eine kleine Menge in ein Glasschälchen und überlässt sie an einem *sehr trocknen Orte* der freiwilligen Verdampfung.

Jetzt sind zwei Fälle möglich: das in der zu untersuchenden Substanz enthaltene Alkaloid ist flüssig und flüchtig oder es ist fest und nicht flüchtig.

Aufsuchung eines flüssigen und flüchtigen Alkaloids.

Angenommen, dass ein solches Alkaloid vorhanden sei, bleiben durch Verdampfen des Aethers an der ganzen innern Wand des Schälchens flüssige Streifen, welche sich am Boden des Gefässes langsam absetzen. In diesem Falle verursacht die Wärme der Hand die Verbreitung eines unangenehmen Geruchs des Rückstandes, welcher, je nach der Natur des Alkaloids, mehr oder weniger pikant, erstickend, Husten erregend ist; es zeigt sich mit einem Worte der Geruch nach einem flüchtigen Alkaloid, welcher durch einen animalischen Geruch versteckt ist. Findet man irgend ein Anzeichen von der Anwesenheit eines solchen Alkaloids, so setzt man zum Inhalt der Flasche, von dem man nur eine kleine Quantität genommen hat, 1 oder 2 Cub. Centim. kaust. Kali oder Natron und schüttelt das Gemenge von Neuem. Nach hinlänglicher Ruhe dekantirt man den Aether in ein kleines Probirgläschen, erschöpft das Gemenge durch drei- oder viermaliges Behandeln mit Aether und bringt alle ätherischen Flüssigkeiten in dasselbe Gefäss. In diesen Aether, welcher das Alkaloid gelöst enthält, giesst man 1 oder 2 Cub. Centim. durch $^1/_5$ seines Gewichts mit reiner Schwefelsäure angesäuerten Wassers, schüttelt einige Zeit um und überlässt dann der Ruhe; den überstehenden Aether giesst man ab und wäscht die saure Lösung mit einer neuen Menge Aether, da schwefelsaures Ammoniak, Nicotin, Anilin, Chinolin, Picolin, Petinin in Aether ganz unlöslich sind, so enthält das schwefelsaure Wasser jetzt reines Alkaloid in einem kleinen Volumen und als schwefelsaures Salz; der Aether kann, weil schwefelsaures Coniin darin löslich ist, eine kleine Menge dieses Alkaloids enthalten; der grössere Theil bleibt jedoch immer im sauren Wasser. Der Aether enthält seinerseits alle animalische Substanzen, welche er der alkalischen Lösung entzogen hat. Durch freiwilliges Verdampfen desselben erhält man eine kleine Menge von einem

schwach gelblich gefärbten Rückstande, von widerlichem, animalischen Geruch, gemengt mit einer kleinen Menge schwefelsauren Coniins, wenn dieses Alkaloid in der analysirten Flüssigkeit existirt.

Um das Alkaloid aus der Lösung in Schwefelsäure auszuziehen, setzt man zu dieser wässriges concentrirtes kaustisches Kali oder Natron und zieht das freie Alkaloid mit Aether aus. Den Aether lässt man bei möglichst niedriger Temperatur freiwillig verdampfen. Das immer vorhandene Ammoniak verflüchtigt sich mit dem Aether, während dies Alkaloid als Rückstand bleibt. Um die letzten Spuren des Ammoniaks wegzuschaffen, setzt man das Gefäss mit dem Alkaloid einen Augenblick in die Leere über Schwefelsäure und erhält nun das Alkaloid mit den ihm angehörigen physikalischen und chemischen Eigenschaften.

Dieses Verfahren habe ich den 3. März 1851 für die Untersuchung des Herzblutes eines Hundes, welcher durch 2 Cub. Centim. Nicotin vergiftet war, angewendet, und ich konnte die Anwesenheit des Nicotins im Blute auf's Bestimmteste erkennen. So habe ich seinen physikalischen Zustand, seinen Geruch, Geschmack, seine alkalische Natur nachweisen können, ich erhielt vollkommen krystallisirtes Nicotin-Chlorplatin in rhombischen vierseitigen Prismen, von dunkelgelber Farbe; ich konnte ihre Unlöslichkeit in Alkohol und Aether beweisen.

Nach demselben Verfahren fand ich in einer sehr alten Schierlingstinctur flüssiges und farbloses Coniin mit allen seinen physikalischen und chemischen Eigenschaften. Ich fand dabei, dass der Aether bei der freiwilligen Verdampfung beträchtliche Mengen dieses Alkaloids mit fortreisst.

Aufsuchung eines festen und nicht flüchtigen Alkaloids.

Ist ein solches Alkaloid vorhanden, so kann es geschehen, dass der Aether, welcher zur Behandlung der sauren mit doppeltkohlensaurem Natron versetzten Substanz verwendet wurde, nach dem Verdampfen, je nach der Natur des Alkaloids einen Rückstand lässt oder nicht. Im letzteren Falle setzt man zur Lösung kaustischen Kali oder Natron und schüttelt sie mit Aether. Dieser löst das freigemachte Alkaloid. In jedem Falle erschöpft man die Substanz mit Aether. Welches Agens man nun auch zur Freimachung des Alkaloids anwenden mag, doppeltkohlen-

saures Natron oder Kali oder kaustische Alkalien, bei der Verdampfung des Aethers bleibt in der Schale ein fester Körper zurück, meistens eine farblose, milchige Flüssigkeit, welche feste Körper suspendirt enthält. Die Substanz besitzt einen animalischen unangenehmen, aber keineswegs pikanten Geruch. Sie bläut Lakmuspapier bleibend.

Hat man festes Alkaloid gefunden, so muss man es vor Allem krystallirt zu erhalten suchen, um seine Form bestimmen zu können. Man löst einen Theil des Alkaloids in einigen Tropfen Alkohol und lässt freiwillig verdampfen. Man erhält jedoch nach dem angegebenen Verfahren das Alkaloid selten so rein, dass es krystallisirt, fast immer ist es noch mit fremden Substanzen verunreinigt. Um diese abzuscheiden, giesst man in das Schälchen einige Tropfen sehr schwach mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser und schwenkt sie in der Schale; man beobachtet im Allgemeinen, dass das saure Wasser die Wandung des Gefässes nicht benetzt. Die Substanz, welche darin enthalten ist, scheidet sich in zwei Schichten; die eine, aus Fett bestehend, adhärirt an der Wand, die andere, die alkalische, löst sich und verwandelt sich in saures schwefelsaures Salz. Die saure Flüssigkeit, welche durchsichtig und farblos sein muss, giesst man vorsichtig ab, wäscht die Schale mit einigen Tropfen angesäuerten Wassers aus und verdampft das Ganze bis auf $^3/_4$ in der Leere oder in der Schwefelsäureglocke. In den Rückstand giesst man eine *sehr concentrirte Lösung von reinem doppeltkohlensauren Kali* und behandelt das Ganze endlich mit *wasserfreiem* Alkohol. Das Alkaloid wird gelöst, während schwefelsaures Kali und das überschüssige doppeltkohlensaure Kali ungelöst bleiben. Durch Verdampfen der alkalischen Lösung erhält man *krystallisirtes* Alkaloid.

Es handelt sich nun darum, die Eigenschaften nachzuweisen, um die *Individualität* daraus herzuleiten.

Ich habe dieses vorstehende Verfahren an Morphin, Codein, Strychnin, Brucin, Veratrin, Emetin, Colchicin, Aconitin, Atropin, Hyosoyamin geprüft, indem ich sie mit fremden Substanzen mischte; es gelang mir, sie ohne die geringste Schwierigkeit zu isoliren. Ebenso habe ich nach diesem Verfahren ausgezogen: Morphin aus Opium, Strychnin und Brucin aus *nux vomica*, Veratrin aus einem Veratrumextract, Emetin aus einem Ipeca-

cuanhaextract, Colchicin aus einer Colchicumtinctur, Aconitin aus einem wässrigen Aconitextract, Hyosoyamin aus einem alten Bilsenkrautextract, Atropin aus einer ebenso alten Belladonna-tinctur.

XXVI.

Ueber die vermeintliche Umwandlung von Ammoniak in Salpetersäure innerhalb des thierischen Organismus.

Von

Christian Jaffé, stud. med.

In den „*Contributions to Animal Chemistry*" wurde in neuerer Zeit eine Reihe von Versuchen, angestellt von Bence Jones, veröffentlicht, aus denen hervorgehen sollte, dass nach Genuss von Ammoniak-Präparaten Salpetersäure als Oxydationsprodukt in den Harn übergehe.

Auf die hohe Unwahrscheinlichkeit, dass eine derartige Oxydation des so äussert schwierig oxydirbaren Stickstoffes im thierischen Organismus überhaupt stattfinden könne vom H. Prof. Lehmann, in dessen Laboratorium ich arbeite, aufmerksam gemacht, habe ich eine Prüfung der Angaben von B. Jones unternommen, und bin dabei zu dem Resultate gekommen, dass die Methode, durch welche Bence Jones den Nachweis von Salpetersäure im Harn zu führen sucht, durchaus nicht anwendbar ist, und dass somit die aus seinen Versuchen gezogene Schlussfolgerung, dass Ammoniak im Organismus zu Salpetersäure oxydirt werde, eine völlig unerwiesene ist.

B. Jones destillirt den nach Genuss von Ammoniak gesammelten und theilweise eingedampften Harn mit concentrirter Schwefelsäure bis auf circa $1/2 - 2/3$ über; versetzt das Destillat mit kohlensaurem Kali, dampft mehr oder weniger ein und stellt in dem so concentrirten Destillate die Prüfung auf Salpetersäure mittelst Stärke, Jodkalium und verdünnter Salzsäure theils, theils mit Indigo an. Hiernach fand Bence Jones im normalen Harn nur in zwei Fällen (wo derselbe die Ursache einmal in einem

vielleicht ammoniakhaltigen Frühstück sucht, das die Person an der experimentirt wurde, zu sich genommen, das zweite Mal in dem einige Tage zuvor geschehenen Genuss von weinsaurem Ammoniak); im Harn dagegen, der zwischen ca. 3 und 24 St. nach Ammoniak-Genuss gelassen war, stets Salpetersäure.

Diese Methode des Nachweises von Salpetersäure in Harn schien mir eine ungenügende zu sein, da ich mir ein Ueberdestilliren von unzersetzter Salpetersäure bei Gegenwart von Harnstoff und überhaupt von organischen Substanzen nicht als möglich denken konnte. Um hierüber vor allen Dingen Sicherheit zu erlangen, setzte ich zu ca. 4 Unzen durch Eindampfen concentrirten Harns 4—6 Tropfen Salpetersäure und destillirte mit ½ Unze Schwefelsäure. Das Destillat gab bei Anwendung von Stärke und Jodkalium eine Reaction, die aus meinen weitern Versuchen allerdings leicht erklärlich, mich zunächst zu der, wie ich später zeigen werde, falschen Ansicht verleitete, als sei doch eine Destillation unzersetzter Salpetersäure aus Harn möglich.

Ich ging nun zu einer Reihe von Versuchen nach der Bence Jones'schen Methode über, von der ich durch einen glücklichen Zufall anfangs nur in so weit abwich, als ich das Destillat nicht erst mit kohlensaurem Kali versetzte und eindampfte, sondern sofort zur Prüfung schritt.

Den nach Einnahme von 40 Gran Salmiak gelassenen und bis auf ca. 5 Unzen eingedampften Harn destillirte ich mit ½ Unze concentrirter Schwefelsäure bis auf die Hälfte ungefähr über und erhielt bei der Prüfung des Destillats mit Stärke und Jodkalium sofort eine intensiv dunkelblaue Färbung. Indessen trat auch bei der Destillation von normalen Harn und Prüfung des Destillats mittelst Stärke und Jodkalium eine intensiv blaue Färbung ein, ohne dass durch schwefelsaures Eisenoxydul auch nur eine Spur von Salpetersäure nachzuweisen gewesen wäre. Bald ergab sich, dass die ganze Reaction lediglich durch schweflige Säure, die ja nothwendig bei der Destillation des Harns mit Schwefelsäure mit in die Vorlage gegangen sein musste, bedingt sei, indem solche, wie bekannt beim Zusammenkommen mit Jodwasserstoff, Ausscheidung von Jod bewirkt. Es erklärt sich somit auch leicht, wesshalb Bence Jones, der das Destillat

mit kohlensaurem Kali versetzte und eindampfte, in normalem Harn so selten eine Reaction bekam.

Die Anwesenheit der schwefligen Säure in meinem Destillate und die Abhängigkeit der Reaction von derselben wurde auf folgende Weise festgestellt.

Ich destillirte zuerst normalen Harn ganz ohne Zusatz von Säure und erhielt im Destillat bei Prüfung mit Stärke und Jodkalium, wie zu erwarten stand, keine Reaction; weiter destillirte ich normalen Harn mit Zusatz von Schwefelsäure ganz in der Art und den Mengenverhältnissen wie oben angegeben, prüfte einen Theil des Destillats mit Stärke und Jodkalium, und erhielt die intensivste Reaction, einen zweiten Theil dann mit Zinnchlorür auf schweflige Säure. Es trat allerdings eine gelbe Färbung, aber selbst beim Kochen kein Niederschlag ein, welche unvollkommne Reaction ich der in der kleinen Probe des Destillats, die ich verwandte, immer nur in geringen Spuren vorhandenen schwefligen Säure zuschreiben zu dürfen glaubte. Um endlich noch augenscheinlicher die Schuld der letzteren zu beweisen, destillirte ich normalen Harn statt mit Schwefelsäure mit Phosphorsäure und erhielt bei Prüfung des Destillats mittelst Stärke und Jodkalium, auch keine Spur von Reaction. Wenn endlich die Destillate von einem gleichen Versuche, welcher mit Jodkalium und Stärke die Bläuung hervorgebracht hatte, über Nacht stehen blieben, so gaben sie die Reaction nicht mehr, während in denselben Schwefelsäure nachgewiesen werden konnte.

Somit hatte ich den Beweis geliefert, dass eine Oxydation von Ammoniak im thierischen Organismus zu Salpetersäure *durch die Bence Jones'schen Versuche wenigstens keineswegs erwiesen ist.*

Es blieb mir nun noch übrig, auch für meine oben aufgestellte Vermuthung, dass ein Uebergehen von Salpetersäure bei der Destillation von Harn unmöglich sei, den Beweis zu liefern, was ich durch folgenden Versuch hinlänglich gethan zu haben glaube.

Ich destillirte circa 4—5 Unzen durch Eindampfen concentrirten Harns nach Zusatz von 4—6 Tropfen concentrirter Salpetersäure mit $\frac{1}{2}$ Unze Phosphorsäure, und erhielt bei Prüfung des Destillats mittelst Stärke und Jodkalium weder, noch auch durch schwefelsaures Eisenoxydul eine Spur von Reaction. Hiernach halte ich das Eingehen auf die einzelnen Ergebnisse der

Bence Jones'schen Versuche, als namentlich die mehrmals auch bei Anwendung von Indigo erhaltenen Reactionen füglich unterlassen zu können, ebenso die vermeintliche Bildung von Salpetersäure nach Genuss von Harnstoff, die der Abhandlung über die Harnuntersuchungen hinzugefügt ist; zumal ja auch durch **Frerichs** erwiesen ist, dass nach Genuss von Harnstoff eine Vermehrung desselben im Harne eintritt; wonach eine Veränderung desselben im Blute überhaupt als unwahrscheinlich zu betrachten ist.

XXVII.

Ueber die Darstellung der Collodiumwolle.

Von

Carl Mann in St. Petersburg.

(Bullet. de St. Pétersbourg.)

Es ist hinlänglich bekannt, dass man nach den bisher veröffentlichten Methoden zur Darstellung der Collodiumwolle nicht immer ein in alkokolhaltigem Aether lösliches Präparat erhält. In Folge meiner Beobachtungen bin ich zu der Ueberzeugung gelangt, dass das Misslingen des darzustellenden Präparates, meist von den ungenauen Angaben der Darstellungsmethoden und deren strenger Befolgung abhängig ist. Ich erlaube mir daher hier, in Kürze einige Resultate von Versuchen mitzutheilen, nach welchen eine gute Collodiumwolle immer sicher dargestellt werden kann.

Die Schwefelsäure, welche mit dem Kalisalpeter zusammengemischt wird, darf nicht eine höchst concentrirte sein, sondern vom spec. Gew. 1,830—1,835 = 94 p. C. an Monohydrat nach **Ure**, = 65,5° nach Baumé bei 15,5° C.

Diese Säure kann durch die Formel $3\dot{H}\dddot{S} + \dot{H}$ augedrückt werden. Die Baumwolle und den Salpeter braucht man nicht zu trocknen. Zur Darstellung von Collodiumwolle sind erforderlich;

31 Theile $3\dot{H}\dddot{S} + \dot{H}$, Aeq. = 156 } $(H = 1)$ *)
20 „ $\dot{K}\ddot{\ddot{N}}$, „ = 101 }
1 Theil Baumwolle.

In einem Glascylinder übergiesst man den gepulverten Salpeter mit der Schwefelsäure und rührt beide so lange um, bis der Salpeter ganz zergangen ist. In die noch heisse Mischung, deren Temperatur aber höchstens 50° C. betragen darf, trägt man alsdann die Baumwolle ein und arbeitet dieselbe gut durch, worauf man den Cylinder mit einer Glasplatte bedeckt und das Ganze ungefähr 24 Stunden lang bei einer Temperatur von etwa + 28 bis 30° C. stehen lässt. Nachher bringt man das Gemenge in einen Porzellanmörser, übergiesst es mit kaltem Wasser und wäscht es so lange damit aus, bis die zurückbleibende Wolle nicht mehr sauer reagirt. Die noch feuchte Wolle wird zuletzt durch die Behandlung mit kochendem Wasser von den letzten Spuren schwefelsauren Kalis, die von der Faser der Wolle hartnäckig zurückgehalten werden und der Collodiumlösung ein opalisirendes Aussehen geben, befreit.

Bleibt die Baumwolle 5 bis 6 Tage lang bei ungefähr + 30° C. in der Mischung liegen, so gewinnt die Collodiumwolle nur an Güte. Eine 10 bis 20 Minuten lange Behandlung der Baumwolle giebt ein unvollkommeneres Präparat.

Auch mit Natronsalpeter kann Collodiumwolle erhalten werden, wozu aber eine Schwefelsäure vom spec. Gew. 1,800 = 64,5° Baumé bei 15,5° C. erforderlich ist. Dieser Säure kann man die Formel $3\dot{H}\dddot{S} + 2\dot{H}$ geben.

Man hat zu nehmen:

33 Theile $3\dot{H}\dddot{S} + 2\dot{H}$, Aeq. = 165
17 „ $\dot{Na}\ddot{\ddot{N}}$, = 85
½ Theil Baumwolle.

*) Die Aequivalentzahlen sind sowohl hier, als auch bei den spätern Versuchen, deshalb angeführt, damit man sieht, dass die zur Darstellung der Collodiumwolle bestimmten Gewichtstheile aus jenen Zahlen berechnet sind. Zugleich zeigen dieselben, dass auch die bisher zur Darstellung des Präparats allgemein giltigen Gewichtsmengen: 15 oder 30 von der Schwefelsäure und 10 oder 20 vom Salpeter, jenen Zahlen entsprechen.

Da im Handel oft eine Schwefelsäure von dem specifischen Gewichte vorkommt, wie sie zur Darstellung der Collodiumwolle vermittelst des Kalisalpeters erforderlich ist, so ist es bequemer, eine solche Säure zur Mischung mit dem fein gepulverten Natronsalpeter anzuwenden und das noch fehlende Wasser letzterem zuzumischen, wodurch die Zersetzung des Salzes rascher, als sonst, vor sich geht. Da aber die Mischung in kurzer Zeit krystallisirt und die obige Menge Baumwolle nicht leicht in ihr verarbeitet werden kann, so steht diese Methode in praktischer Hinsicht der mit Kalisalpeter nach.

Versuche haben mir gezeigt, dass die Menge Schwefelsäure, sowohl für die Mischungen mit Kali-, als auch mit Natronsalpeter sich, ohne der Güte der Collodiumwolle zu schaden, vermehren, ja sogar verdoppeln lässt, nur muss sie dann einen andern Wassergehalt haben. Die Schwefelsäure, welche dem Kalisalpeter in doppelter Menge (im Vergleich zu den frühern Mischungen) zugefügt wird, hat die Zusammensetzung $3\dot{H}\dddot{S} + 2\dot{H}$, eine solche also, wie sie zur Mischung mit dem Natronsalpeter, in einfacher Menge, erforderlich ist.

Um auf diese Weise Collodiumwolle zu erhalten, wären zu nehmen:

66 Theil $2\,(3\dot{H}\dddot{S} + 2\dot{H})$, Aeq. = 330
20 „ $\dot{K}\ddot{\ddot{N}}$,
2 „ Baumwolle.

Die Schwefelsäure, welche dem Natronsalpeter in doppelter Menge zuzufügen ist, muss wieder eine andere Zusammensetzung haben, nämlich:

$$2(3\dot{H}\dddot{S} + 2\dot{H}) + \dot{H} = 3\dot{H}_2\dddot{S} + (3\dot{H}\dddot{S} + 2\dot{H}).$$

Collodiumwolle wird erhalten, wenn man nimmt:

35 Th. $3\dot{H}_2\dddot{S}$, Aeq. = 174 spec. Gew. 1,780 }
33 „ $3\dot{H}\dddot{S} + 2\dot{H} = 165$ } Die Mischung beider Säuremengen hat ein spec. Gew. von 1,790 = 64° B. bei 15,5° C.
17 „ $\dot{Na}\ddot{\ddot{N}}$,
1 „ Baumwolle.

Da diese Mischung der Säuren und des Salzes beim ersten Versuch, nachdem sie 12 Stunden lang in der Zimmertemperatur gestanden hatte, die dann zugefügte Baumwolle noch etwas schwärzte und sie theilweise auflöste, so war zu vermuthen, dass

die Schwefelsäure noch nicht Zeit genug gehabt hatte, den Natronsalpeter gehörig zu zersetzen. Bei einem neuen Versuch liess ich daher die Mischung der Säure und des Salzes 24 Stunden lang unter öfterem Umrühren stehen und alsdann wurde in dieser Mischung die Baumwolle gut durchgearbeitet, wobei sich nun durchaus keine Färbung der Wolle zeigte; nachdem hierauf das Gemenge 5 Tage lang bei einer Temperatur von ungefähr + 30° C. gestanden hatte, ergab es sich, dass die gewonnene Collodiumwolle von vorzüglicher Güte war. Diese Methode ist ausserdem deshalb recht bequem anzuwenden, weil die Mischung ziemlich flüssig bleibt und im Ganzen wenig saure Dämpfe verbreitet.

Aus diesen für den Kali- und Natronsalpeter erforderlichen, bestimmten Hydratzuständen der Schwefelsäure, ergiebt es sich, von welcher Beschaffenheit die Schwefelsäure sein muss, wenn man statt der salpetersauren Salze, zur Darstellung der Collodiumwolle, nur Salpetersäure nehmen will. Durch Versuche habe ich ermittelt, dass unter den Produkten der Zersetzung aus: $\dot{K}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N} + 3\dot{H}\dddot{S} + \dot{H}$ das Glied: $\dot{K}\dddot{S}_2$ zur Erzeugung der Collodiumwolle unwirksam ist, eben so, wie unter den Zersetzungsprodukten aus $\dot{Na}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N} + 3\dot{H}\dddot{S} + 2\dot{H}$ das Glied: $\dot{Na}\dddot{S} + \dot{H}\dddot{S}$.

Daher kann man diese Glieder aus den Mischungen ausschliessen und erhält dann die Formel: $\dddot{S} + \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N} + 4\dot{H}$ oder $\dot{H}_3\dddot{S} + \dot{H}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}$, welche der, zur Erzeugung der Collodiumwolle, geeigneten Säuremischung entspricht. Und in der That liefern:

1 Aeq. $\dot{H}_3\dddot{S}$, von spec. Gew. = 1,632 = 56° Baumé
und 1 „ $\dot{H}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}$ „ „ „ = 1,518 bis 1,512 = 49,6 bis 49,12° B.
} bei 15,5° C.,

eine Mischung, welche Baumwolle in eine vorzügliche Collodiumwolle verwandelt.

Hat man eine concentrirtere Schwefelsäure und eine verdünntere Salpetersäure, so bestimmt man durch Berechnung die von beiden zu nehmenden Mengen, um auf 1 Aeq. $\dddot{S}$ und 1 Aeq. $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}$, 4 Aeq. Wasser zu bekommen.

Zur Darstellung von Collodiumwolle mit Salpetersäuremonohydrat hat man abzuwägen:

13 Theile $\dot{H}_3\dddot{S}$, Aeq. = 67
12 „ $\dot{H}\dddot{\overline{N}}$, „ = 63
1 Theil Baumwolle,

letztere mit der bis ungefähr + 5° C. abgekühlten Säuremischung in einem Cylinderglase gut durchzuarbeiten und wie früher, so auch hier, das Gemenge bedeckt, gegen 24 Stunden lang bei + 5 bis 8° C. stehen zu lassen, darauf die Säure, so viel als möglich, durch Auspressen fortzuschaffen und die rückständige Wolle mit kaltem Wasser vollkommen auszuwaschen. Versuche haben mir gezeigt, dass auch nach dieser Methode die Collodiumwolle weniger gut war, wenn die Baumwolle kürzere Zeit, etwa nur 1 Stunde lang, in der Säuremischung gelegen hatte.

Schliesst man von den Zersetungsprodukten der früher erwähnten Mischung aus Kalisalpeter und der doppelten Menge Schwefelsäure [$\dot{K}\dddot{\overline{N}} + 2(3\dot{H}\dddot{S} + 2\dot{H})$] wiederum $\dot{K}\dddot{S}_2$ aus, so erhält man aus dem Reste die Formel zu einer Mischung, welche ebenfalls Collodiumwolle liefert. Es bleiben nämlich:

$$4\dddot{S} + \dddot{\overline{N}} + 10\dot{H} \text{ oder } 3\dot{H}_2\dddot{S} + \dot{H}_3\dddot{S} + \dot{H}\dddot{\overline{N}}.$$

Dasselbe Resultat wird man also auch erhalten, wenn man $\dot{N}a\dddot{S} + \dot{H}\dddot{S}$ von $\dot{N}a\dddot{\overline{N}} + 2(3\dot{H}\dddot{S} + 2\dot{H}) + \dot{H}$ weglässt.

Will man nach der hieraus resultirenden Formel Collodiumwolle darstellen, so sind zu nehmen:

33 Theile $3\dot{H}_2\dddot{S}$, } Die Mischung beider Säuremengen hat ein spec. Gew. von 1,753—1,750 = 62° B. bei 15,5° C.
13 „ $\dot{H}_3\dddot{S}$, }
12 „ $\dot{H}\dddot{\overline{N}}$,
1 Theil Baumwolle,

und auf obige Weise zu verfahren.

Ueberblickt man alle diese Darstellungsmethoden, so ergiebt sich aus ihnen auch noch der kleine Vortheil, dass man bei der Darstellung der Collodiumwolle an eine bestimmte Concentration der Schwefelsäure nicht gebunden ist, und dass man leicht Säuren von verschiedener Concentration irgend einer der angeführten Mischungen anpassen, oder leicht zurecht machen kann.

Mit den Mischungen aus Kali- nnd Natronsalpeter lässt sich auch in kürzerer Zeit, als oben angegeben, Collodiumwolle erhalten, wenn die Baumwolle mit ihnen etwa 1 Stunde lang bei ungefähr + 40 bis 50° C. behandelt wird, ebenso, wie dies

mit der Mischung aus Salpetersäure und der doppelten Menge Schwefelsäure der Fall ist. Die Mischung aber aus 13 oder 14 Th. $\dot{H}_3\dddot{S}$ und $12\dot{H}\ddot{N}$ (wenn letztere von zu gelber Farbe ist) verträgt keine so hohe, ja nicht einmal die Zimmertemperatur, weil die dabei auftretende Untersalpetersäure die Eigenschaft der Collodiumwolle, wenigstens in der Hinsicht, verändert, dass die Auflösung derselben in alkoholhaltigem Aether auf einer Glasscheibe verdampft, nicht wie die gute Collodiumwolle durchsichtige, sondern opalisirende Häutchen (das eigentliche Collodium) giebt. Wenn das angewendete Salpetersäuremonohydrat viel Untersalpetersäure enthielt, so bekommen die Häutchen ein milchweisses, trübes Aussehen, und umgekehrt, wird das Collodium (d. h. die Häutchen) um so klarer und farbloser, je weniger Untersalpetersäure im Spiele war.

Hierbei muss ich bemerken, dass ich mit einer Salpetersäure gearbeitet habe, die hellgelb, also nicht ganz frei von Untersalpetersäure war, wovon 12 Theile mit 13 Th. $\dot{H}_3\dddot{S}$ eine fast farblose Mischung und diese klares Collodium gab. Dass die Trübung von einem, nicht zum Collodium gehörigen Bestandtheil herrührt, ist mir wahrscheinlich. Ferner muss ich aus meinen verschiedenartigen Versuchen schliessen, dass man mit einem reinen, wasserhellen Salpetersäuremonohydrat, auch bei einer angemessenen höhern Temperatur, das klarste Collodium wird darstellen können.

Wird die Baumwolle mit den Mischungen aus Schwefel- und Salpetersäure bei 0° behandelt, so geht die Bildung der Collodiumwolle zwar vor sich, aber nur langsam und nicht vollkommen. Die Temperatur von + 5 bis 8° C. schien mir für ein gutes Präparat die günstigste zu sein.

Die nach allen diesen Methoden dargestellte Collodiumwolle, besonders die, welche gleich nach dem Auswaschen stark ausgepresst und nachher zwischen Fliesspapier von der noch anhängenden Feuchtigkeit möglichst befreit ist, löst sich ausserordentlich leicht in einem Gemenge von 7 bis 8 Theilen gewöhnlichem reinen, wasserhaltigen Aether und 1 Theil absolutem Alkohol. Diese Auflösung lässt sich mit gleichem Theile und noch mehr Aether verdünnen, ohne etwas vom Gelösten auszuscheiden.

Wenn man so viel Collodiumwolle mit dem Alkoholäther zusammenschüttelt, dass eine Auflösung von ähnlicher Consistenz entsteht, als 2 Theile Zucker in 1 Theil Wasser geben, so sieht die Collodiumauflösung fast klar aus, und nur nach längerem Abstehen derselben bemerkt man einen sehr geringen Bodensatz, in welchem oft die Reste von der Verunreinigung der Baumwolle sichtbar werden, die bei der fabrikmässigen Bearbeitung der scheinbar reinsten Handelswaare vorkommen.

Die vollkommen trockene Collodiumwolle löst sich in dem Alkoholäther etwas langsam, eigentlich träge, auf, eine Eigenschaft, die an dem Präparate am auffallendsten ist, welches bei niedrigern Temperaturgraden erhalten worden ist. Wird aber trockene Collodiumwolle mit Wasser angefeuchtet und auf obige Weise ausgepresst, so löst sie sich nun so leicht wie frische. Die Collodiumwolle, welche vermittelst der Mischungen, sowohl aus Kalisalpeter, als aus Salpetersäuremonohydrat, mit der sogenannten einfachen Menge Schwefelsäure bei höherer Temperatur dargestellt ist, wird in einer Mischung aus 8 Theilen wasserfreien Aethers und 1 Theil absoluten Alkohols, durch anhaltendes Schütteln, meist nur vertheilt und wenig gelöst. Vermittelst der Mischungen, sowohl aus Salpetersäure, als auch aus Kali- und Natronsalpeter, mit der doppelten Menge Schwefelsäure und bei ungefähr $+30^{0}$ C. dargestellte Collodiumwolle, lässt sich in diesem Alkoholäther nicht einmal vertheilen und scheint darin unlöslich zu sein. Der von Alkohol und Wasser freie Aether allein löst fast nichts von der Collodiumwolle, auch selbst dann nicht, wenn er wasserhaltig ist. Ganz so verhalten sich absoluter Alkohol und wässriger Weingeist zu der Collodiumwolle, welche bei viel niedrigerer Temperatur, als $+40$ bis 50^{0} C., dargestellt ist.

Die Collodiumwolle aber, welche vermittelst einer Mischung aus 13 Th. $\dot{H}_3\dddot{S}+12$ Th. $\dot{H}\ddot{\ddot{N}}$ und 1 oder 2 Theilen Baumwolle während 2 Stunden langer Behandlung bei $+40$ bis 50^{0} C. erhalten ist, löst sich in absolutem Alkohol und giebt eine eben solche dickflüssige und klare Auflösung, wie eine gewöhnliche gute Collodiumauflösung, welche vermittelst Alkoholäther gewonnen wird. Diese alkoholische Auflösung verdunstet sehr langsam und hinterlässt, auf einer Glasscheibe ausgetrocknet, klare, farb-

lose, feste, ganz dem Collodium ähnliche Häutchen. Die Eigenschaft dieser Art von Collodiumwolle, sich in absolutem Alkohol zu lösen, habe ich erst vor Kurzem entdeckt und aus Mangel an Zeit noch nicht näher studiren können. Ich beabsichtige jedoch, diesen Gegenstand genauer zu verfolgen und hoffe, dass dessen speciellere Kenntniss zu interessanten Resultaten führen wird. —

Die Collodiumwolle angezündet, verpufft nicht so heftig, als die sogenannte Schiesswolle (welche gewöhnlich, entweder vermittelst höchst concentrirter Schwefel- und Salpetersäure, oder höchst concentrirter Schwefelsäure und Salpeter gewonnen wird), sondern etwas langsamer, eigentlich ruhiger, und hinterlässt nur selten einen geringen kohligen Rückstand.

In der Absicht, eine Collodiumwolle zu einer Analyse darzustellen, wurde eine reine ausgesuchte Baumwolle zuerst mit einer verdünnten Auflösung von kohlensaurem Natron, alsdann mit salpetersäurehaltigem Wasser behandelt und endlich mit reinem, zwar nur mit kaltem, Wasser ausgewaschen. Von der gut getrockneten Wolle wurde eine Drachme mit 14 dr. $\dot{H}_3\dddot{S}$ und 12 dr. $\dot{H}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}$ 40 Stunden lang bei ungefähr $+6^0$ C. zusammenwirken gelassen, nachher wie gewöhnlich mit kaltem Wasser gewaschen und bei ungefähr $+30^0$ C. getrocknet. Die so gewonnene Collodiumwolle liess sich bei 100^0 C. in einem Strome von trockener Luft 2 Stunden lang erhitzen, ohne von ihrem Gewichte auch nur das Geringste zu verlieren, ausser einer höchst geringen Menge Feuchtigkeit, die sich gleich zu Anfang der Operation zeigte und durchaus nicht sauer reagirte. Sie löste sich in Alkoholäther eben so leicht und vollkommen, nach, wie vor dem Erhitzen. Auch mit Kupferoxyd gemengt, liess sie sich ohne Gewichtsverlust bei 100^0 C. im trocknen Luftstrome erhitzen. Diese Collodiumwolle, in einem Glasgefässe mit einem Glasstöpsel verschlossen, hat sich bisher, fast 3 Jahre lang, ganz unverändert erhalten. Eben so liess sich bei 100^0 C. trocknen: 1) die Collodiumwolle, welche dargestellt wurde vermittelst einer Mischung aus 13 Th. $\dot{H}_3\dddot{S} +$ 12 Th. $\dot{H}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}$, womit 1 Th. gewöhnlicher Baumwolle 2 Stunden lang bei $+40^0$ C. in Berührung stand; 2) aus 31 Th. $3\dot{H}\dddot{S} + \dot{H}, + 20\dot{K}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}, +$ 1 Th. Baumwolle,

und 3) aus 35 Th. $3\dot{H}_2\dddot{S}$ + 33 Th. $3\,\dot{H}\dddot{S} + 2\dot{H}$, + 17 Th. $\dot{Na}\ddot{\ddot{N}}$, + 1 Th. Baumwolle, welche beide letztern Gemenge 5 Tage lang bei ungefähr 30° C. behandelt waren.

In der Voraussetzung, dass die mit kohlensaurem Natron etc. behandelte Baumwolle die reinste Collodiumwolle geliefert habe, wurde eine solche, welche, bei 100° C. getrocknet, unverändert blieb, in Alkoholäther gelöst und die ziemlich dünnflüssige Auflösung zum Absetzen hingestellt, wobei sich am Boden des Gefässes einige Fäserchen ablagerten. Dieses Präparat konnte daher nicht als ein chemisch reines Produkt gelten, auch abgesehen davon, dass in dieser Collodiumwolle, durch eine geringe Menge Untersalpetersäure, welche in der zur Darstellung verwendeten Salpetersäure enthalten war, wahrscheinlich noch ein besonderer Körper sich befand, der die früher erwähnte milchweisse Trübung des Collodiums verursachte.

Alle von mir angestellten Elementaranalysen obiger Collodiumwolle haben deshalb noch nicht zu solchen Resultaten geführt, die der Oeffentlichkeit übergeben werden könnten. Zur Ausführung der Analysen selbst, wurde die, vermittelst einer Pincette sorgfältig ausgesuchte und fein zerschnittene Collodiumwolle, ein Mal im Mörser, ein anderes Mal im Verbrennungsrohr, mit Kupferoxyd sowohl, als auch mit chromsaurem Bleioxyd gemengt, das Verbrennungsrohr eben so, wie bei jeder andern Analyse eines stickstoffhaltigen Körpers, vorgerichtet, bei 100° C. ein Strom trockener Luft durchgeleitet, nachher die Verbrennung unternommen und dieselbe unter Anwendung eines Stromes Sauerstoff beendigt. Die Verbrennungen konnten mit der grössten Bequemlichkeit regelmässig geleitet werden, indem während der ganzen Dauer derselben durchaus keine stürmische Gasentwicklung Statt fand.

Für die Darstellung von Collodiumwolle ist also die wichtigste Bedingung, die Menge des Wassers zur gegebenen Menge Schwefel- und Salpetersäure möglichst genau zu bestimmen. In dem Maasse, als mehr oder weniger Wasser in die Mischungen gebracht wird, erhält man eine schlechtere oder gar keine Collodium-Wolle. Höchst concentrirte Schwefelsäure liefert eine, schon in der Zimmertemperatur sich leicht zersetzende, in frischem Zustande gute, mehr verdünnte Schwefelsäure hingegen, eine

schlechte Schiesswolle, welche in Alkoholäther sich beide nicht lösen. Es kann die Baumwolle, je nach dem Hydratzustande der Säuren, von einer höchst löslichem Form, stufenweise bis zur ganz unlöslichen gebracht werden. Wenn durch die Anwendung einer zu concentrirten Schwefelsäure eine unlösliche Schiesswolle erhalten worden ist, so kann diese bald löslich gemacht werden, wenn sie in die richtige Säuremischung gebracht wird, und umgekehrt, kann eine gute Collodiumwolle in unlösliche Schiesswolle verwandelt werden. Es giebt z. B. Baumwolle, mit einer Mischung aus 14 Th. $3\dot{\bar{H}}\dddot{S}+\dot{\bar{H}}$ und 12 Th. $\dot{\bar{H}}\ddot{\ddot{\bar{N}}}$ behandelt, ein unlösliches Produkt, welches, wenn es in die Mischung aus 14 Th. $\dot{\bar{H}}_3\dddot{S}$ und 12 Th. $\dot{\bar{H}}\ddot{\ddot{\bar{N}}}$ gebracht wird, sich in lösliche Collodiumwolle verwandelt.

Da es sich in Folge aller dieser Versuche herausgestellt hat, dass: 1) der Hydratzustand der Schwefelsäure, 2) eine gewisse Menge Untersalpetersäure in dem Salpetersäuremonohydrate, 3) die Temperatur, und 4) die Zeit bei der Erzeugung der Collodiumwolle von Einfluss sind, so kann man wohl annehmen, dass die von verschiedenen Chemikern bei der Analyse der Schiesswolle erhaltenen, sehr abweichenden Resultate, in einer verschiedenen Beschaffenheit des angewendeten Präparates ihren Grund haben.

Auch scheint es mir nicht überflüssig zu sein, schliesslich darauf aufmerksam zu machen, dass — da die Collodiumwolle bei 100° C. getrocknet und an der atmosphärischen Luft aufbewahrt werden kann, ohne dass sie sich verändert — dieses Präparat eine brauchbare, vielleicht die echte Schiesswolle sein dürfte. —

XXVIII.

Notizen.

1) *Gewinnung der Hippursäure aus Harn.*

Riley beobachtete (*Journ. de Pharm. et de Chim. XXII*, 354. Novbr. 52), dass man die Hippursäure mit grosser Leichtigkeit ohne vorhergehendes Eindampfen des Harns gewinnen kann, wenn man diesen sehr stark mit Salzsäure ansäuert; in einer sehr stark sauren kalten Flüssigkeit ist sie viel weniger löslich als in einer schwach sauren. R. erhielt den besten Erfolg, als er 15 Grm. Salzsäure auf 1 Pinte Urin anwendete; eine Pinte Kuhharn lieferte auf diese Weise ungefähr 12 Grm. Hippursäure.

---

2) *Von der Bildung des Bleiweiss*

nach dem holländischen Verfahren giebt Barreswil (*Journ. de pharm. XXII*, 291. Oct. 52) folgende Erklärung:

Es kann durch Versuche bewiesen werden, *dass sich neutrales, wasserfreies, kohlensaures Blei in Berührung mit basisch-essigsaurem Blei sofort in gewässertes basisches kohlensaures Blei verwandelt.* Bei der Fabrikation des Bleiweiss oxydirt sich alles Blei unter dem Einfluss der Luft (des Sauerstoffs) und der Essigsäure und verwandelt sich in basisch-essigsaures Blei, welches durch die Kohlensäure zersetzt wird in neutrales essigsaures Salz und in kohlensaures, welches durch die Anwesenheit überschüssigen essigsauren Bleies in basisches Salz (Bleiweiss) übergeführt ist. Wenn daher das basisch-essigsaure Blei fehlt, was bisweilen geschieht, wenn das Bleiweiss länger in der Fabrikation bleibt, als zum vollständigen Verschwinden des Bleies nöthig ist, so wird das basische Salz allmählich in neutrales kohlensaures Salz umgewandelt, die Constitution des Bleiweiss ändert sich. Diesen Verschiedenheiten in der Zusammensetzung entsprechen die Verschiedenheiten in der Qualität.

Dieselbe Erklärung lässt sich auf die Darstellung des Bleiweiss von Clichy anwenden. Das kohlensaure Salz, welches sich bildet, ist nicht neutral, aber ein basisches Salz, so lange basisch-essigsaures Salz im Ueberschuss vorhanden ist.

---

3) Ein Verfahren zur Darstellung von Bleiweiss aus Bleischwamm

beschreibt Chenot in *Compt. rend.* *XXXVI*, 550.

Den Bleischwamm gewinnt man aus schwefelsaurem Blei oder Bleiglanz, welcher durch vorsichtiges Rösten in schwefelsaures Salz verwandelt worden ist. Bei diesem Rösten muss die geringste Verglasung vermieden und darauf gesehen werden, dass die ganze Masse vollkommen in schwefelsaures Salz verwandelt wird; in gewissen Fällen kann man auch das Schwefelblei in Chlorblei umwandeln.

Das schwefelsaure Blei mischt man sehr innig mit Eisen- oder Zinkschwamm, bringt das Gemenge in etwas angesäuertes Wasser und stellt es am besten an einen warmen Ort. Nach 15 oder mehr Tagen ist alles Blei als Bleischwamm ausgeschieden und Eisen oder Zink in schwefelsaures Salz verwandelt. Man wäscht den Bleischwamm durch Decantation mit etwas schwefelsäurehaltigem Wasser aus, um die zurückgebliebene Menge metallischen Eisens oder Zinks zu lösen, welche zur vollständigen Zersetzung im Ueberschuss angewendet werden müssen. Diese Waschwässer werden für spätere Fabrikationen aufbewahrt. Zuletzt wird der Bleischwamm so lange mit reinem Wasser ausgewaschen, bis sich keine Spuren von Eisen mehr aufweisen lassen.

Dieser Bleischwamm wird in 1 bis 2 Centimeter dicken Schichten auf Hürden feuchter Luft ausgesetzt. Die Umwandlung zu kohlensaurem Blei erfolgt je nach den Umständen in 15 Tagen bis einem Monat. Das Produkt ist von ausgezeichneter Weisse und schön sammetartigem Ansehen. Derselbe Bleischwamm bei ungefähr 200° oxydirt liefert Oxyde von grösserer Farbenintensität, als die auf gewöhnliche Art dargestellten.

---

4) *Ueber einige organische Säuren.*

Von Chiozza.

(*Compt. rend.* XXXVI, 701.)

Unter den organischen Säuren, über deren Natur wir genauere Kenntniss besitzen, sind ohne Zweifel die Säuren mit 2 At. Sauerstoff (nach Gerhardt's Bezeichnungsweise) die, deren Classification die geringste Schwierigkeit darbietet. Die meisten derselben sind der Ameisensäure homolog und die übrigen stehen nach denselben Beziehungen der Homologie der Benzoësäure oder der Salicylsäure nahe, wie z. B. unter diesen letztern die Toluylsäure, Cuminsäure und Anissäure.

Ausser diesen Säuren giebt es noch einige, welche sich von den erstern nur durch 2 Aeq. Wasserstoff, welche sie weniger enthalten, unterscheiden; sie zeichnen sich durch die Leichtigkeit aus, mit welcher die oxydirenden Substanzen sie in andre Säuren einer niedern Ordnung überführen. Die Zimmtsäure giebt mit Salpetersäure Benzoësäure, die Cumarinsäure mit schmelzendem Kali Salicylsäure. Obwohl diese Thatsachen längst bekannt sind, hat man doch bis jetzt nicht versucht, die Substanz, welche in diesen Zersetzungen die Bildung der Benzoësäure und der Zimmtsäure begleitet, zu isoliren. Diese Umwandlung kennt man nur für die Acrylsäure und Oelsäure. Man wusste, dass sich die erste dieser Säuren mit Kalihydrat in Essigsäure und Ameisensäure, die zweite in Essigsäure und Aethalsäure umwandelt.

Die folgenden, in Gerhardt's Laboratorium ausgeführten, Versuche hatten zum Zweck, diese Lücke auszufüllen und zu versuchen, ob die Zimmtsäure, Cumarinsäure und Angelikasäure sich in Gegenwart von Kali auf dieselbe Art verhalten, wie die schon erwähnten Säuren. Die Angelikasäure, welche ihrer Zusammensetzung nach der Acrylsäure homolog ist, lässt vermuthen, dass sie es auch ihren Eigenschaften nach ist. Der Versuch bestätigt diese Vermuthung. Wenn man angelikasaures Kali mit überschüssigem Kalihydrat erhitzt, so beobachtet man eine sehr reichliche Wasserstoffentwicklung und der Rückstand enthält keine Spur Angelikasäure. Diese Säure ist ersetzt durch ein Gemenge von Essigsäure und Propionsäure, welche man aus der Salzmasse

ausziehen kann, indem man sie mit verdünnter Schwefelsäure destillirt. Die Trennung der beiden flüchtigen Säuren erfolgt hierauf durch Krystallisation der Natronsalze, nach bekanntem Verfahren. Man kann auf diese Weise leicht beträchtliche Mengen sehr reiner Propionsäure erhalten.

Die Analyse des essigsauren und propionsauren Silberoxyds gab die berechneten Zahlen.

Diese Umwandlung der Angelikasäure erklärt, warum man bei ihrer Bereitung aus Camillenöl nach dem Verfahren von Gerhardt oft nur sehr kleine Mengen davon erhält; eine Erhöhung der Temperatur um einige Grad genügt, die Zersetzung des angelikasauren Salzes in propionsaures und essigsaures zu bewirken.

Ich habe mich durch ähnliche Versuche überzeugt, dass sich die Zimmtsäure mit Kali in Benzoësäure und Essigsäure umwandelt unter Entwicklung von Wasserstoff,

$$\underset{\text{Zimmtsäure.}}{C_9H_8O_2} + 2HKO = \underset{\text{essigs. Kali.}}{C_2H_3KO_2} + \underset{\text{benzoës. Kali.}}{C_7H_5KO_2} + H_2$$

Die Coumarinsäure endlich scheint sich ähnlich zu verhalten, jedoch habe ich unter den Produkten der Einwirkung des Kalis nicht genug Essigsäure sammeln können, um ihre Anwesenheit durch die Analyse nachzuweisen.

Die Einwirkung des Kalis auf Acrylsäure, Angelikasäure und Oelsäure lässt sich sehr gut durch folgende Gleichungen ausdrücken, welche zugleich die Beziehungen dieser Säuren unter einander verdeutlichen:

$$\underset{\text{Acrylsäure.}}{C_3H_4O_2} + 2KHO = C_2H_3KO_2 + \underset{\text{ameisens. Kali.}}{CHKO_2} + H_2;$$

$$\underset{\text{Angelikasäure.}}{C_5H_8O_2} + 2KHO = C_2H_3KO_2 + \underset{\text{Propionsäure.}}{C_3H_5KO_2} + H_2;$$

$$\underset{\text{Oelsäure.}}{C_{18}H_{34}O_2} + 2KHO = C_2H_3KO_2 + \underset{\text{Aethals. Kali.}}{C_{16}H_{31}KO_2} + H_2.$$

Man kennt noch eine Säure, welche ihrer Zusammensetzung nach als fünftes Glied dieser Gruppe angesehen werden könnte; die Damalursäure $C_7H_{12}O_2$ Städeler's. Wenn sie mit den vorstehenden Säuren wirklich homolog ist, wird sie sich mit Kali in Valeriansäure und Essigsäure umwandeln.

---

5) *Zur Analyse des käuflichen Cyankaliums*

empfehlen Fordos und Gélis folgende Methode (*Journ. de pharm. et de chim. XXIII,* 48. Jan. 53): Man löst 5 Grm. des zu untersuchenden Cyankaliums in $^1/_2$ Liter Wasser; von dieser Lösung nimmt man 50 Centim. (0,5 Cyankalium) und giesst sie in einen Glasballon von ungefähr 2 Lit. Inhalt, setzt hierauf 1 bis $1^1/_2$ Lit. Wasser hinzu und 1 Decilit. Selterwasser, welches ein bequemes Mittel abgiebt, etwa vorhandenes Alkali oder kohlensaures Alkali, das die Reaction stören würde, zu sättigen. Andrerseits bereitet man sich eine Lösung von genau 40 Grm. Jod in 1 Lit. Alkohol und giest mittelst einer Bürette (in $^1/_2$ Cub.-Centim. getheilt) von dieser Normalflüssigkeit so lange in die Cyankaliumlösung im Glasballon, bis die Flüssigkeit bleibend gelb gefärbt ist. Man liest nun an der Bürette die Quantität des angewendeten Jods ab; zwei Aeq. Jod (3,172) entsprechen 0,814 Cyanür, die doppelte Menge des angewendeten Jods (es wurde nur $^1/_2$ Lit. angewendet) ergiebt die Menge des Cyankaliums. Der Zersetzungspunkt lässt sich hinreichend genau beobachten, um mittelst dieses Verfahrens eine grosse Genauigkeit zu erlangen.

Das Verfahren gründet sich auf die von Serullas und Woehler angegebene Reaction zwischen Cyankalium und Jod; es bildet sich Jodkalium und Jodcyan.

$$CyK + 2J = KJ + JCy.$$

So lange noch unzersetztes Jodkalium vorhanden ist, bleibt die Lösung farblos; ist die Zersetzung beendet, so nimmt sie die dem Jod eigenthümliche gelbe Farbe an, wenn ein geringer Ueberschuss von Jod zugefügt worden ist.

Das käufliche Jod ist aber niemals rein; man muss seine Lösung daher mit reinem *unterschwefligsaurem Natron* titriren; 1 Grm. dieses Salzes entspricht 0,51 reinem Jod; wenn das Jod unrein ist, wird eine grössere Menge desselben erforderlich sein; in allen Fällen enthält die Menge Lösung, welche man auf 1 Grm. verbraucht, 0,51 Jod.

Wenn das zu prüfende Cyankalium Schwefelmetalle enthält, so muss man die Lösung erst mit einigen Tropfen schwefels.

Zink oder essigsaurem Blei fällen, den Niederschlag abfiltriren und auswaschen; das Filtrat wird dann zur Untersuchung benutzt. —

Literatur.

Die Probirkunst mit dem Löthrohre oder Anleitung: Mineralien, Erze, Hüttenprodukte und verschiedene Metallverbindungen mit Hülfe des Löthrohrs qualitativ auf ihre sämmtlichen Bestandtheile und quantitativ auf Silber, Gold, Kupfer, Blei, Wismuth, Zinn, Kobalt, Nickel und Eisen zu untersuchen. Von Carl Friedrich Plattner, Prof. d. Hüttenkunde a. d. K. S. Bergakademie etc. Dritte grösstentheils umgearbeitete und verbesserte Aufl. Mit 78 in den Text eingedruckten Holzschnitten., Leipzig, Verlag von Joh. Ambr. Barth. 1853. (So eben mit der 3ten Lieferung vollendet.)

Verzeichniss der neuesten chemischen, physikalischen und pharmaceutischen Apparate, Geräthschaften und Instrumente der Handlung W. Batka in Prag mit 300 in den Text gedruckten erläuternden Abbildungen. Leipzig 1853. In Commission bei J. A. Barth. 10 Ngr.

Die Prüfung der im Handel vorkommenden Gewebe durch das Mikroskop und durch chemische Reagentien. Von Dr. Hermann Schacht. Mit 8 Tafeln lithographirter Abbildungen. Berlin, Verlag von G. W. E. Müller. 1853. 8. 64 S.

Chemische Untersuchungen über die Respiration des Schlammpeizgers (*Cobitis fossilis*) von Dr. M. Baumert. Mit 1 lith. Tafel. Heidelberg, gedruckt bei G. Mohr. 1852. 4. 73 S.

Erklärendes Wörter-Buch oder Commentar zu allen Pharmacopöen (*Austriaca*, *Bavarica*, *Borussica*, *Saxonica etc. etc.*) Für Aerzte und Apotheker bearbeitet von Ernst Hennig, Apotheker. Mit 7 Tafeln Abbildungen in Stahlstich. Leipzig, Verlag von C. B. Polet. 1853. 8. 821 S.

De siliciae aequivalento et formula chemica commentatio quam pro obtinenda facultate docendi in universitate literarum jenensi etc. publice defendet Auctor Hermannus Ludwig, Ph. Dr. Jenae, typis Schreiberi. 8. 85 S.

XXIX.
Die Alaunerze der Tertiärformation.

Von
Dr. H. Müller.
(Bericht aus dem Laboratorium des Dr. F. L. Sonnenschein
in Berlin.)

Den Kali- und den Ammoniakalaun stellt man seit Anfang dieses Jahrhunderts nach Chaptal und Alban's Vorgange zum Theile dadurch dar, dass man vermittelst Schwefelsäure die man auf möglichst reinen, geglühten Thon einwirken lässt, schwefelsaure Thonerde bildet, diese in Wasser löst, und zu der Lauge schwefelsaures Kali oder Ammoniak setzt. Bei Weitem der grösste Theil dieser Doppelsalze wird aber auch noch gegenwärtig aus sogenannten Alaunerzen gewonnen. Diese letztgenannten Fossilien lassen sich in zwei Hauptklassen theilen — und zwar:

I. In solche, in denen die zur Bildung des Alauns nöthigen Bestandtheile in verhältnissmässiger Menge vorhanden sind, so dass eine Ausscheidung desselben ohne Zusatz von Alkalien lohnt.

II. In solche, in denen nur die Elemente zur Bildung der schwefelsauren Thonerde enthalten sind, die Alkalien aber sämmtlich, oder doch zum grössten Theile, zugesetzt werden müssen.

Zu der erstern Classe gehören der Alaunstein und ein Theil der Alaunschiefer. Der letztern Classe muss der grössere Theil der Alaunschiefer und die Alaunerze aus der Braunkohlenformation, oder die sogenannte Alaunerde zugerechnet werden.

Der sogenannte Alaunschiefer ist ein dem Thonschiefer ganz ähnliches Fossil, das dem silurischen System des Uebergangs-

gebirges angehört, und zwar kommt es zwischen dessen ältesten Sandsteinlagern und dem Orthoceratitenkalke vor. Es ist dies ein schwarzer, mehr oder weniger bituminöser Schiefer (der Ueberreste organischer Körper enthält), reichlich gemengt mit Thon, oder fein vertheiltem Feldspath, fein vertheiltem Schwefeleisen, etwas kohlensaurem Kalke und kohlensaurer Magnesia. Nur an wenigen Orten, vorzüglich Schwedens, wo diese Erze nach Berzelius (s. dessen Lehrb. Bd. III, S. 470) mit Feldspath gemengt sind, enthalten dieselben eine so bedeutende Menge Kali, dass ein fernerer Zusatz von Alkalien zu der gesättigten Lauge, Behufs Darstellung einer lohnenden Alaunmenge, nicht mehr nöthig ist. Gewöhnlich ist jedoch auch in diesen Schiefern das Alkali nicht in so grosser Menge enthalten, dass alle gebildete und in den Laugen enthaltene neutrale schwefelsaure Thonerde in Alaun verwandelt werden kann; weshalb man auf vielen schwedischen Werken die verwiesenen Alaunmutterlaugen auf Eisenvitriol verarbeitet, indem man sie bei hinlänglichem Zusatze von Eisen nochmals concentrirt.

In Belgien, bei Lüttich und andern Orten, führen die Schiefer einen noch weit geringern Kaligehalt, da wenig Feldspath eingesprengt, wohl aber eine grosse Menge Thonschiefer darin enthalten ist; und in den Alaunschiefern des Harzes und Thüringerwaldes verschwindet der Kaligehalt fast ganz. So fand Erdmann die Alaunschiefer von Wetzelstein und Garnsdorf (unweit Saalfeld) folgendermaassen zusammengesetzt:

	Alaunschiefer von Garnsdorf:	von Wetzelstein:
Schwefelkies	7,533	10,166
Kieselerde	50,126	52,300
Thonerde	10,733	21,666
Eisenoxyd	2,266	5,831
Kalkerde	0,400	1,000
Talkerde	1,000	2,155
Kohlenstoff	22,383	0,803
Wasser	2,208	5,080

(S. Erdmann's Journ. f. t. u. ök. Ch. Bd. XIII, 108.)

Diese Erze sind überhaupt denen aus der Braunkohlenformation ganz ähnlich zusammengesetzt, nur ist der Kieselerdegehalt um ein Bedeutendes höher, als er dort zu sein pflegt.

Was die Gewinnung des Alauns aus denselben betrifft, so werden sie bekanntlich aus ihrem grösseren oder geringeren Gehalte an bituminösen Substanzen, entweder behufs ihrer Röstung und Aufschliessung angebrannt, oder mit Reissholz, Torf u. s. w. geschichtet, und letzteres angezündet. Hierdurch wird der Schwefelkies zersetzt, schweflichte Säure entweicht und wirkt zum Theil auch schon zersetzend auf die kieselsauren Salze der Thonerde und des Kali's; das Einfachschwefeleisen wird zu Eisenvitriol, theils schon während des Röstens, theils während des nachherigen Liegens an der Luft verwandelt. Der Eisenvitriol oxydirt sich dann unter Einwirkung der Luft und Feuchtigkeit zu neutralem schwefelsauren Eisenoxyd und fünffach basisch-schwefelsaurem Eisenoxyd — ersteres zerlegt den zersetzten Feldspath, bildet Alaun und scheidet die Kieselsäure ab. Bei den Alaunschiefern, die nicht Feldspath, sondern nur Thon*) enthalten, wird durch oben angedeutete Röstung und Auslaugung der Erze eine Lauge erhalten, die in geringer Menge schwefelsaure Eisenoxydul- und Oxydsalze, in grösserer Menge schwefelsaure Thonerde enthält, welche letztere durch angemessenen Zusatz von Alkalien als Alaun gewonnen wird.

Ein sehr grosser Theil dieses Doppelsalzes wird aber, vorzüglich in Deutschland, aus den Alaunerzen der Braunkohlenformation, der Alaunerde, dargestellt. Eine genaue chemische Untersuchung dieser Erze, vorzüglich derer von Bornstädt in der Grafschaft Mannsfeld, deren Verhalten bei der Bearbeitung im Grossen ich auf einem mir zugehörigen Alaunwerke Jahre lang zu beobachten Gelegenheit hatte, soll der Gegenstand vorstehender Arbeit sein.

Als Einleitung sende ich eine kurze Betrachtung des Vorkommens dieser Erze in der Braunkohlenformation des nördlichen Deutschlands, und vorzüglich einen geognostischen Abriss der Ablagerung in der Grafschaft Mannsfeld voraus.

Die sogenannte Alaunerde ist ein untergeordnetes Glied der Tertiärformation. Sie kommt gewöhnlich mit Braunkohlen zugleich vor, indem sie entweder dieselben überlagert, oder aber

*) Auf die Einwirkung des $\ddot{\text{F}}\text{e}\dddot{\text{S}}_3$ auf den Thon komme ich weiter unten ausführlicher zurück.

zwischen den Braunkohlenflötzen eingelagert ist, oder endlich in den liegenden Thonen derselben in zusammenhängenden, regelmässigen Flötzen, oft von bedeutender Mächtigkeit, aufgefunden wird. —

In der grossen norddeutschen Ebene hat man in der Nähe der Oder bei Freienwalde, Gleissen, Schermeisel und in der Oberlausitz an verschiedenen Orten Alaunerde aufgefunden. Dieselbe kommt in dem höchst unregelmässig abgelagerten, vielfach gestörten Braunkohlengebirge der Mark, gewöhnlich über den Braunkohlenflötzen, aber noch unter dem Septarienthone vor, ist jedoch, eben so wie die Braunkohlen, niemals zwischen Thonschichten abgelagert, sondern beide haben stets als Hangendes und Liegendes Sand.

Anders verhält es sich mit dem Vorkommen der Alaunerde in der Umgegend von Muskau, über welches mir, bei meiner öftern Anwesenheit daselbst, einiges Nähere durch den Betriebsdirigenten Herrn Peuckert mitgetheilt worden ist. Es sind dort 4 Erz- und 2 Kohlenflötze übereinander abgelagert, jedoch so, dass die Kohlenflötze nicht, wie an den bei Weitem meisten Orten der Mark unter, sondern zwischen den verschiedenen Erzflötzen, durch Sand und Thonschichten getrennt, aufgefunden werden. Das Liegende der Braunkohlenformation ist ein weisser plastischer Thon mit eingeschlossenen 1—3′ starken Sandsteinschichten, dessen Mächtigkeit noch nicht ermittelt ist.

Die Ablagerung ist eine wellenförmige und es liegen, wahrscheinlich durch einen ungeheuren Druck, der von oben auf das Braunkohlengebirge und den liegenden Thon einwirkte, emporgedrängt, die Flötze nicht mehr über sondern neben einander.

Beiläufig bemerke ich hier, dass für ein gewaltsames Empordrängen der Tertiärschichten auch noch der Umstand sprechen möchte, dass die in den Flötzen vorkommenden fossilen Baumstämme fast sämmtlich über einander geschoben und vielfach geknickt sind. Die Diluvialschichten wurden hier eben so wie in der Mark von dieser Störung durchaus nicht betroffen, sondern sie bedecken in regelmässiger und horizontaler Ablagerung die vielfachen Unebenheiten der Tertiärgebilde. Ihre Absetzung fand wohl überhaupt erst statt, nachdem Wasserströme aller Art den grössten Theil der den Druck ausübenden Gebirgsmassen hinweggeführt hatten.

Die Reihenfolge der Schichten über dem plastischen Thone bis zum Tagesgebirge ist folgende:

Weisser Thon unbestimmt.	
Scharfkörniger, Feldspath und Quarz haltender Sand	$^1/_2$—1 Lachter mächtig.
Alaunerdeflötz No. I. von sandiger und magerer Beschaffenheit	$^1/_2$—1 Lchtr.
Feinkörniger schwarzgrauer Sand mit Alaunerdestreifen durchzogen	$^1/_4$—1 „
Scharfkörniger grauer Sand	3—12″
Grobklüftiges Alaunerdeflötz No. II.	$1^1/_4$—2 Lchtr.
Feinkörniger grauer Sand	$^1/_2$—1 „
Grauer Thon mit vegetabilischen Einmengungen	$^1/_8$—$^1/_4$ „
Kohlenflötz No. I. meist klar	$^3/_8$—$^6/_8$ „
Feinkörniger weissgrauer Sand	2—$4^1/_2$ „
Grauer Thon	$^1/_8$—$^3/_8$ „
Hauptbraunkohlenflötz No. II.	1—7 „
Weisser Sandstreifen.	
Alaunerdeflötz No. III.	1—$1^1/_2$ „
Feinkörniger weisser, grauer oder rother Sand	8—10 „
Alaunerdeflötz No. IV. von schwarz-grauer Farbe, sehr arm und deshalb unbauwürdig	$^3/_4$—1 „
Hangender Sand und Diluvialanschwemmungen	6—8 „

Bei den vielfachen Störungen, die auf der Ablagerung der Tertiärgebilde eingetreten sein müssen, ist es natürlich nicht zu erwarten, dass die oben aufgezählten Schichten sich überall vorfinden. An vielen Stellen tritt der liegende Thon als Rücken bis über Tage; an andern haben Wasserströme 5 Lachter und darüber von der Mächtigkeit des Braunkohlengebirges hinweggeführt, und das Fehlende durch Diluvium ersetzt. Der Erzbedarf wird vorzüglich von dem 2ten und 3ten Flötze entnommen; die Erze des 2ten Flötzes haben eine schwarzgraue Farbe und sind ziemlich derb, die des letztern sind glänzend schwarz von Farbe, haben eine fast schiefrige Textur und den ansehnlichsten Schwefel- und Schwefelkiesgehalt. Derbe Kiese, in schaaligen oder knolligen Absonderungen, kommen selten darin vor.

Die mächtige tertiäre Ablagerung der Mark, Posens, der

Ober- und Niederlausitz u. s. w., erstreckt sich in ununterbrochener Reihenfolge über die Elbe und Mulde hinaus, bis in die Gegend von Leipzig und Lützen, und bedeckt einen nicht unbedeutenden Theil der Provinz Sachsen. Auch hier hat man schon an mehreren Orten als Glied der Braunkohlenformation Alaunerde gefunden, so bei Koswig — wo dieselbe auch in früheren Jahren verhüttet wurde — und vor Allem im Muldethale, woher schon seit drei Jahrhunderten das Alaunwerk Schwemmsal bei Düben seinen Erzbedarf nimmt.

Die Ablagerung der Alaunerde in dem oben erwähnten Flussthale ist der in der Mark in so fern ähnlich, als Hangendes und Liegendes der einzelnen Flötze gewöhnlich Sand sind.

Nur eine einzige Ausnahme hiervon ist bis jetzt bekannt und diese findet sich etwa 20 Minuten unterhalb Schwemmsal, dicht an der Mulde, wo Alaunerze zu Tage ausgehen; dort sind sie nämlich von einer 15′ mächtigen Schicht blauen Töpferthons überlagert.

Sonst bildet hier die Alaunerde ein bei Weitem untergeordneteres Glied in der Braunkohlenformation, als in der Mark, indem man dergleichen Flötze bisher nur im eigentlichen Muldethale selber getroffen hat; in ganz geringer Entfernung davon haben sich wohl Braunkohlen, aber nie Alaunerze gefunden. Es scheint mir daher, dass diese Alaunerze durchaus nicht mit den, in der umgebenden grossen Sandebene häufig auftretenden Braunkohlen zugleich entstanden, sondern dass es Torfmoore waren, die sich an den niedern Ufern des Flusses bildeten, als die benachbarten Tertiärschichten schon längst abgelagert waren. Der Fluss führte den Ufermooren Thonschlämme und vitriolische Wässer zu, welche letzteren bei der fortdauernden Vermoderung der Pflanzentheile des Moors reducirt wurden, und demselben seinen Schwefel- und Schwefelkies-Gehalt mittheilten.

Die Erze haben eine schwarzgraue Farbe, sind mürbe und zerreiblich, hie und da kommt etwas bituminöses Holz darin vor. Versteinerungen irgend welcher Art hat man bis jetzt weder in dem hangenden und liegenden Sande resp. Thone, noch in den Erzen aufgefunden.

Ausser in der Ebene zwischen Saale und Elbe finden sich in verschiedenen Gegenden der Provinz Sachsen Ablagerungen tertiärer Schichten, grössere und kleinere Becken und Buchten

älterer Gebirge füllend; in vielen dieser Becken hat man zum Theil sehr mächtige Lager der vorzüglichsten Braunkohlen erschürft, die den Bedarf an Brennmaterial auf viele Jahrhunderte decken und eine jetzt schon blühende Industrie zu immer grösserer Entfaltung bringen werden.

Alaunerde dagegen hat man bis jetzt nur an einem einzigen Punkte, und zwar in der Grafschaft Mannsfeld, in dem kleinen Bornstädt-Holdenstädter Becken gefunden. Hier kommt sie nicht über, sondern unter der erdigen Braunkohle, von starken Schichten plastischen Thons überdeckt, in mehreren, zum Theil sehr mächtigen und regelmässig abgelagerten Flötzen vor.

Ehe ich auf die Beschreibung der nähern Verhältnisse des Beckens eingehe, werde ich die Braunkohlenformation, die sich von der Saale durch die Grafschaft Mannsfeld nach Thüringen hin erstreckt, näher ins Auge fassen:

Die Braunkohlenlager, wie wir sie in der Umgegend von Halle und im Saalthale aufwärts finden, führen überall Kohlen von derselben Beschaffenheit wie die der grossen norddeutschen Ebene, d. h. dieselben sind durchgängig erdig, die untersten Schichten der Flötze hier und da stückig, mit geringen Mengen bituminösen Holzes; ihre Farbe ist dunkelbraun bis hellgelb. Ganz denselben Charakter tragen auch die Braunkohlen, die man von Halle südlich und südwestlich, bei Lauchstädt, Langenbogen, an dem Ufer des salzigen Sees, bei Schraplau, so wie die, welche man nordwestlich von Eisleben, zwischen Benndorf und Helbra, in einem ganz isolirten und wenig ausgedehnten Becken des bunten Sandsteins, auf dem 500′ über dem Saalspiegel gelegenen Helbra-Klostermannsfelder Plateau, aufgefunden hat.

Westlich von Eisleben, ganz in der Nähe der Stadt dagegen, und an dem südlichen Abhange eines Rückens von Rothliegendem, mit umlagernden Zechstein- und bunten Sandsteingebirge, der sich von Annarode am Unterharze über Blankenheim, Bischofreda, bis in die Nähe des salzigen See's vorschiebt (es ist der letzte südöstliche Ausläufer des Harzes), haben bei Bornstädt und Riestädt mächtige Braunkohlenablagerungen stattgefunden, die einen von den, der in der Gegend von Halle, an dem salzigen See und in dem benachbarten Thüringen aufgefundenen Flötzen, ganz verschiedenen Charakter tragen.

Die Ablagerung bei Eisleben nämlich führt eben so, wie die 5 Flötze des Riestädt-Emseloher Beckens, und die untern Flötze der Ablagerung bei Bornstädt und Holdenstädt, eine durchaus stückige Kohle, von braunschwarzer bis schwarzer Farbe und zwar gewinnt man bei Holdenstädt und von den schwächern Flötzen bei Riestädt hauptsächlich Moorkohle, mit häufig eingelagertem, bituminösen Holze. Dagegen bestehen die beiden mächtigeren Flötze bei Riestädt (das 3te und 4te), vorzüglich aus bituminösem Holze, und die Moorkohle füllt nur den Raum zwischen den einzelnen Stämmen aus.

Die beiden letztgenannten Ablagerungen haben, wie schon erwähnt, im Busen des bunten Sandsteins stattgefunden, und es werden dieselben durch einen, von dem schon genannten südöstlichen Ausläufer des Harzes — von Blankenheim und Klosterroda westwärts streichenden — Rücken des bunten Sandsteins, der sich zwischen Beiernaumburg und Sangerhausen mehr und mehr abflacht und endlich verschwindet, getrennt.

Bevor ich zur genaueren Betrachtung des Bornstädt-Holdenstädter Beckens übergehe, bemerke ich nur noch, dass westlich von dieser zuletzt genannten Kohlenablagerung das Kyffhäusergebirge an der nördlichen, südlichen und östlichen Seite von tertiären Schichten umlagert wird. Auf der nördlichen Seite bei Kelbra, Rossla u. s. w. hat es noch nicht gelingen wollen, bauwürdige Braunkohlenflötze aufzufinden, dagegen erstreckt sich an der östlichen und südöstlichen Seite eine Ablagerung erdiger Kohlen, die ganz den Charakter derer in der Umgegend von Halle trägt, von Edersleben über Voigtstädt, Borksleben, Esperstädt, Frankenhausen bis nach Bendeleben und Strinthalleben. Weiter nach Westen und Süden sind keine Braunkohlenablagerungen bekannt.

Die Braunkohlenformation bei Bornstädt füllt zum grössten Theile das Becken, an dessen Rande Bornstädt, Holdenstädt, Beiernaumburg, Sotterhausen, Mittelhausen, Osterhausen, Sittichenbach liegen, aus. Man hat dieselbe bisher nur in der Nähe des Ausgehenden durch Bergbau und Bohrversuche, bei Holderstadt, Bornstädt und Sittichenbach, genauer kennen gelernt, aber nirgends die Untersuchungen bis zum Liegenden der Formationen fortgesetzt. Bei Bornstädt, wo dieselbe vorzüglich entwickelt

ist, findet man über den letzterwähnten, stückigen Kohlen eine ziemlich mächtige Ablagerurg hellbrauner, erdiger Kohlen, deren untere Schichten stückig werden, so dass man bis jetzt dort folgende Flötze kennen gelernt hat.

Unter $2^1/_2$—3 Lachter Dammerde, Lehm, Kies und Letten, lagert ein 1 Lachter mächtiges, fast ganz klares Braunkohlenflötz, das, vorzüglich nach dem Ausgehenden hin, dem dichten Wurzeltorfe sehr ähnlich wird — als Liegendes hat es eine 1 Lachter mächtige Schicht unreiner thoniger Kohle und plastischen, weissen Thons, unter welchem ein gutes Flötz erdiger Kohle von 3—4 Lachter Mächtigkeit folgt. Das Liegende dieses Flötzes bildet eine circa 8 Lachter mächtige Schicht groben Kieses mit Wassern, unter dem ein 6—10 Lachter mächtiges Lager grauen, plastischen Thons als Hangendes eines 3 Lachter mächtigen Flötzes kohliger Alaunerde folgt. Unter diesem wurde nun wiederum plastischer Thon und ein $1^1/_2$ Lachter mächtiges Alaunerdeflötz, und endlich abermals plastischer Thon erbohrt. Die Formation noch weiter zu untersuchen hatte man bisher nicht Veranlassung, da das Erzbedürfniss auf viele Jahre hinaus gedeckt ist.

Die Flötze streichen sämmtlich von SW nach NO und fallen nach SO, vom Ausgehenden an anfangs steil, später jedoch regelmässig unter einem Winkel von 12—17° ein; die Ablagerung der Flötze ist, mit Ausnahme des ersten erdigen Kohlenflötzes, regelmässig — nur werden sie hier und da durch einen Sattel oder Rücken des liegenden Thons gestört, wobei aber nirgends eine gewaltsame Hebung nach Ablagerung der Tertiärformation sichtbar ist, überall bemerkt man, dass die Kohlenflötze die Unebenheiten des Thons überlagert haben. — So hat man es bisher sowohl bei dem mächtigern, erdigen Kohlenflötze, als auch bei den tiefer gelegenen Alaunerdeflötzen, beobachtet.

Vielfach gestört dagegen ist das erste Braunkohlenflötz und die jüngsten Tertiärschichten. — Das erstere steigt von seinem regelmässig abgelagerten, liegenden Thone schnell von einem blosen Bestege bis zu $1^1/_2$ Lachter Mächtigkeit an, um eben so schnell wieder bis zu einem Fuss Stärke sich abzuschwächen, oder gar gänzlich zu verschwinden. Der häufig unmittelbar über den Kohlen liegende, oft nur mehrere Zoll starke Thon, hat die Bewegungen des Flötzes getheilt, dagegen correspondiren die

Störungen der darüber liegenden Tertiärschichten durchaus nicht mit diesen. Vorzüglich schön zeigen die eigenthümlichen Störungen, die das Hangende dieses letzterwähnten Flötzes erlitten hat, zwei in demselben liegende Schichten von grauen, sehr scharfen Sande und grünen Letten. — Diese beiden Lagen verschwinden mit unter ganz, treten dann wieder als eine Schicht von vielleicht 6″ auf, verstärken sich aber auch zuweilen bis zu einer Mächtigkeit von 2—2½ Fuss. An manchen Stellen scheinen dieselben den Unregelmässigkeiten des Flötzes zu folgen, — plötzlich aber steigen sie, ohne Rücksicht auf die Ablagerung des Letztern, unter einem sehr steilen Winkel, 5—6′, bis zu den oberen Schichten des Hangenden auf, verschwinden dort, und zeigen sich dann plötzlich wieder dicht über dem Flötze, und mit diesem parallel, in ziemlicher Mächtigkeit abgelagert, um bald wieder, ohne Rücksicht auf die Ablagerung des Letztern, sich nach dem Hangenden zu erheben, oder dem Flötze zu zufällen.

An einer anderen Stelle erschien die Sand- und Lettenlage mit dem Kohlenflötze ziemlich parallel laufend — die dort circa 10″ mächtige Sandlage war aber in 3 Theile getheilt, und zwar lag der mittlere Theil ungefähr 10″ tiefer als die beiden Enden, die mit dem erstern nur durch Sandbestege in Verbindung standen. Es war also eine vollständige Rückenbildung bemerkbar.

Viel verbreiteter in dem Bornstädt-Holdenstädter Becken als diese erdige Braunkohlenablagerung, die nur in der Nähe des Dorfes Bornstädt (allerdings mit bedeutender Mächtigkeit) auftritt, ist die Ablagerung der obenerwähnten stückigen Kohlen. — Der Charakter derselben ist, so viel bekannt, im ganzen Becken gleich: Moorkohle mit mehr oder weniger bituminösen Holze. —

In der unmittelbaren Nähe des Dorfes Holdenstädt (an dessen nördlicher Seite) auf dem sogenannten Schindanger, haben jedoch Bohrversuche ergeben, dass sich der liegende Thon mit den Kohlenflötzen heraushebt. Wie weit diese Erhebung nach NO fortgeht, ist nicht bekannt. Thatsache ist indessen, dass nördlich von diesem Rücken die Kohlenflötze dergestalt mit Thon verunreinigt sind, dass zum Theil die Moorkohle in bituminösen Thon übergegangen ist. Ausserdem strömten, wahrscheinlich aus dem, dem nördlichen und nordwestlichen Rande des Beckens, (bei Sittichenbach und Bornstädt) ganz benachbarten Zechstein-

gebirge, vitriolische Wässer in das Becken, die aber von dem schon erwähnten von SW nach NO streichenden Rücken bei Holdenstädt verhindert wurden, in den von letztgenanntem südlich gelegenen Theil des Beckens vorzudringen. Daher mag es denn kommen, dass man am nördlichen und nordwestlichen Rande des Beckens, bis unmittelbar in die Nähe des Dorfes Holdenstädt, schöne reiche Alaunerde — und in ganz geringer Entfernung, südlich vom Rücken, Kohlen aufgefunden hat, und gegenwärtig abbaut, die ziemlich geringen Aschengehalt, und für Stückkohlen, höchst unbedeutende Schwefelkiesbeimengungen haben.

Das sogenannte obere Vitriol-Alaunerzflötz (die im Hangenden desselben aufgefundenen Flötze zählen nicht, da sie bis jetzt als unbauwürdig befunden sind) — hat eine durchschnittliche Mächtigkeit von $2^1/_2$ bis $3^1/_2$ Lachter — ist so viel bis jetzt bekannt, im Ganzen regelmässig abgelagert, hebt sich aber nach dem Ausgehenden, so wie alle andern hier aufgefundenen Flötze, steil heraus, ohne bis über Tage fortzusetzen. In diesem Flötze lassen sich folgende Schichten unterscheiden. Unter dem hangenden grauen Thone findet man eine circa $^5/_8$ Lachter mächtige Schicht thoniger Moorkohle, reich an Schilfen, Gräsern, Samenkörnern, Blattresten, Schwefel und Schwefelkies, unter welcher eine 1— $1^1/_2''$ mächtige Lage derber Schwefelkiese und verkiester, bituminöser Holzstücken, als Hangende einer $^1/_4$ Lachter mächtigen, vorherrschend kohligen, aber dabei sehr reichen Bank von Erzen angetroffen wird. Man nennt diese Lagen eben ihres Reichthums an Schwefelkiesen und Schwefel wegen, und weil sie ferner mehr kohlig sind, und einen geringern Thonerdegehalt haben als die untern Abtheilungen des Flötzes, Vitriolerz.

Unter den obengenannten Flötzschichten, findet man eine bituminöse Thonablagerung von $1^7/_8$—$2^1/_4$ Lachter Mächtigkeit mit einem geringen Gehalte an Schwefel und Schwefelkies — dagegen birgt dieselbe eine ganz ausserordentliche Menge wohlerhaltener Blattreste, kleineren Zweige und Samenkörner. Als Liegendes derselben tritt eine $^1/_8$ und $^1/_4$ Lachter mächtige, mit Schwefelkies durchdrungene Holzschicht, und endlich unmittelbar auf dem liegenden Thone, eine $1''$ starke Lage von derben

Schwefelkiesen (meistens verkiester Holzstücken) auf. Diese letztere Abtheilung des Flötzes nennt man hier Alaunerz.

Die ebengenannten Flötzschichten unterscheidet man, wo das Flötz regelmässig abgelagert ist; in der Nähe des Ausgehenden oder wo es durch Thonhörste oder Buckel gestört wurde, fand man dasselbe aber gewöhnlich nur von einer Mächtigkeit von $^3/_4$—$1^1/_4$ Lachter, als einen bätterigen, bituminösen Thon, mit zahllosen Pflanzenresten, die kaum zu unterscheiden, aber sehr reich an Schwefel und Schwefelkies. — Diese Modification der Alaunerde wurde, eben so wie die unmittelbar unter dem Vitriolerze liegende, $^1/_4$—$^1/_2$ Lachter mächtige Schicht des Alaunerzes, da sie kohliger und weicher ist als letzteres, mit dem Namen Vitriol-Alaunerz bezeichnet. In der thonigen Moorkohle sowohl, als auch in der letzt beschriebenen Flötzschicht, dem eigentlichen Alaunerze, findet man häufig Bruchstücke von bituminösem Holze, so wie ganze Baumstämme. Dieselben sind alle mehr oder weniger breit gedrückt, und haben daher eine elliptische Form angenommen, sind aber durchaus nicht gleichmässig nach ein und derselben Richtung abgelagert, sondern sie liegen bald dem Streichen, bald dem Einfallen analog — bald findet man sie auch in etwas aufgerichteter Stellung unter einem spitzen Winkel sich von den Schichten des Flötzes erhebend. Einmal ist auch schon ein vollkommen aufrecht stehender, kurzer Baumstamm mit Wurzeln beobachtet worden. Derselbe war auf dem Liegenden der Alaunerze aufgewachsen und ragte, mit seinem 18″ starken Stamme, 5′ in die thonigen Schichten derselben hinein.

Betrachtet man die oben beschriebenen Schichten des Flötzes, so drängt sich die Ueberzeugung auf, dass dasselbe in 4 Perioden gebildet wurde.

Wasserströme aller Art führten zuerst zahlreiche Holzstämme in das Becken und liessen, bei ihrem allmählichen Verschwinden im Laufe der Jahre, die Hölzer nebst grossen mit organischen Resten aller Art geschwängerten Schlammmassen zurück. Während die von Schlamm überlagerten Stämme langsam vermoderten, wuchs über ihnen eine neue üppige Sumpfvegetation; Wasserzuflüsse von den benachbarten Höhen des bunten Sandsteins, führten dem Becken immer neue Thonschlämme und unzählige Blätter und kleine Zweige zu, die in dem weichen Thone

ausserordentlich gut erhalten wurden und uns heute gestatten, die Arten, der in der Nähe des Beckens zur Zeit dieser Braunkohlenbildung wachsenden Bäume, zu bestimmen.

So erzeugte sich, wie wir es bei den Torfmooren noch jetzt beobachten können, aus den vermoderten Pflanzen unausgesetzt eine neue, üppige Vegetation, um immer aufs Neue, in Thonschlämme eingehüllt, zu vermodern, und theilweise neuen Organismen als Nahrung zu dienen. Dann und wann führte auch wohl ein durch heftigen Regen angeschwollener Giessbach von den benachbarten Höhen Baumstämme mit in das Moor, oder es wuchs an trockneren Stellen hier und da ein Baum, der abstarb, umfiel und endlich von dem immer mächtiger werdenden thonreichen Torfe überlagert wurde.

Während der ganzen Bildungsperiode des Flötzes führten unausgesetzt zahlreiche Quellen ihre Wässer, die durch schwefelsaure Eisensalze aus dem benachbarten Zechsteingebirge geschwängert waren, in das Moor, und gaben oben zu der reichen, aber ausserordentlich fein vertheilten Einmengung von Schwefel und Schwefelkies in den bituminösen Thon, Veranlassung.

Abermals müssen nun beträchtliche Wassermengen, die in ihren Fluthen zahlreiche Baumstämme, Aeste und Wurzelwerk führten, in das Becken gedrungen sein und das Moor überströmt haben, nach deren allmählichem Verschwinden sich ebenso wie die untern, auch die obere Abtheilung des Flötzes bildete, nur führten die während der Torfbildung zuströmenden Wässer etwas weniger Thonschlämme.

Das oben beschriebene mächtige Flötz, auf dem man gegenwärtig baut, geht, wie schon erwähnt, nicht zu Tage aus — der ganz in der Nähe beim Ackern aufgefundene Flötzbesteg gehört, nach den neuesten Bohrversuchen, nicht diesem sondern einem tiefer gelegenen Flötze an. Dieses letztere, anscheinend kohligere Flötz, hat man auch durch zahlreiche Bohrversuche bis in die unmittelbare Nähe des Dorfes Holdenstädt kennen gelernt, und es ist mehr als wahrscheinlich, dass es dasselbe Flötz ist, auf dem man jenseits des Thonrückens, in Holdenstädter Flur, auf Braunkohlen gegenwärtig baut.

In dem südlichen Theile des Beckens, in der Nähe des Dorfes Holdenstadt, hat man von erdiger Braunkohle bisher noch keine Spur gefunden. Von der mit unseren Alaunerzen corre-

spondirenden stückigen Kohle, die man allerdings bisher auch nur in der Nähe des Ausgehenden, (freilich schon mit 26 Lachter tiefen Schachten) baute, ist nur ein bauwürdiges Flötz, $1^1/_8$ Lachter mächtig, und ausserdem mit Hangenden noch 2 Flötze von je $^1/_8$ Lachter Mächtigkeit durch den Bergbau erschlossen. — Freilich hat man die Braunkohlenformation weder dort noch an irgend welcher andern Stelle durchbohrt, da dieses eine Flötz den Bedarf schon auf längere Zeit hinaus deckt.

Was die fremdartigen Beimengungen in den Kohlen und Erzflötzen anbelangt, so findet sich in der erdigen Braunkohle sehr häufig *Retinit* in schaligen und knolligen Absonderungen — derbe Schwefelkiese kommen dort nur äusserst selten vor. Dagegen hat man in den unteren Flötzen, die stückige Kohle resp. Alaunerze führen, noch niemals die geringste Spur von *Retinit*, wohl aber, wie schon oben angedeutet, derbe Schwefelkiese, sowohl einzeln im Flötze zerstreut, als auch in zusammenhängenden Lagen gefunden.

Der hangende und liegende Thon sowohl, als auch die Kohlenflötze sind vollkommen versteinerungsleer, dagegen finden sich in ungeheuren Massen in den Stückkohlen führenden Flötzen, Reste von Gräsern, Halmen, und Blättern, die wie schon oben bemerkt, in den thonigen Alaunerzen ausserordentlich gut erhalten sind. — Diese Blattreste sind von Herrn von Buch schon vor mehreren Jahren einer genauen Untersuchung gewürdigt worden, welche ergab, dass auch die hier aufgefundenen Blattformen, im Wesentlichen mit denen von Radoboj und Satzka in Steiermark, Häring in Tyrol, Altsattel in Böhmen, von Mosbach in der Nähe von Mainz, von Bonn, von Rapperswyl am Züricher See, von Vevay, von Aix in der Provence u. s. w. übereinstimmen.

Wie überall an den obengenannten Orten, so fand er auch hier die verbreitetsten Formen seiner sogenannten Leitblätter, wie *Ceanothus polymorphus*, *Dombeyopsis*, *Quercus drymega* und *Flabellaria*, wohlerhalten in zahlreichen Exemplaren vor.

Das allgemeine Vorkommen der letztgenannten Blätter aber in allen Braunkohlenablagerungen Europas, bestimmte von Buch zu der Ansicht, dass es nur eine Braunkohlenformation in Europa gebe, und dass dieselbe unter den Tertiärbildungen zwischen die Nummulitenschichten und die subappenninischen Mer-

gel zu stellen, und also den *Miocenbildungen* zu zurechnen sei.

Erwähnenswerth scheint mir endlich noch die eine Thatsache zu sein, dass die in dem ganz benachbarten Tertiärbecken von Riestädt-Emseloh abgelagerten Kohlenflötze aus ganz andern Hölzern entstanden sind, als die in dem Bornstädt-Holdenstädter Becken aufgefundenen, Stückkohlen führenden Flötze. Während nämlich in den Flötzen des letztern Beckens zahllose Blattreste ganz evident darthun, dass wenigstens ein sehr grosser Theil der hier abgelagerten fossilen Hölzer, Laubhölzer sind, hat eine genaue Untersuchung, die Herr Forstrath Hartig zu Braunschweig mit den bituminösen Hölzern des erstern Beckens vornahm, ergeben, dass dieselben nur von *Dicotyledonen**) und zwar von der Familie der Coniferen herrühren. Den Resultaten dieser Untersuchungen entsprechend, sind in dem Riestädter Becken auch noch nie Spuren von fossilen Blättern bemerkt worden. Dagegen findet man hier und da in der Kohle und den dieselben einschliessenden Thon- und Sandschichten, den Mandelnüssen ähnliche Früchte, die Herr Hartig allerdings als von *Corylus* herstammend, erkannt hat.

Ich wende mich jetzt zu dem chemischen Theile der Arbeit und zwar werde ich vorzüglich darthun, in welcher Form der Schwefel in der Alaunerde vorkommt — auf welche Art bei dem Verwittern und Rösten der Erze die Bildung der schwefelsauren Thonerde geschieht — werde ferner eine genaue Analyse der in Bornstädt zu verarbeitenden Erzsorten mittheilen, und endlich eine kurze Betrachtung folgen lassen, wie die Erze aus der Braunkohlenformation, und zwar vorzüglich die von Bornstädt, in Anbetracht ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften, am vortheilhaftesten zu verhütten sind.

Betrachtet man das Aeussere der Alaunerze aus der Tertiärformation genauer, so findet man, dass ihr Hauptbestandtheil entweder eine mehr oder weniger thonige Braunkohle, oder gar ein bituminöser Thon ist, beides häufig mit Sand und Glimmer-

*) resp. *Polycotyledonen.*

blättchen gemengt. Weder Schwefel noch Schwefelkies sind mit unbewaffnetem Auge darin wahrzunehmen, auch hat man bisher (vielleicht mit einer einzigen, später zu erwähnenden Ausnahme) weder vermittelst des Mikroskops, noch durch mechanische Hülfsmittel, wie Pulvern und Schlämmen — irgend welche Spur von Schwefel, oder Schwefelkies erkennen oder abscheiden können. Man kannte nichts als als die Thatsache, dass diese Erze, so bald sie einige Zeit an der Luft liegen, sich erwärmen, ja sogar entzünden, und dass mit dieser Erwärmung Hand in Hand, die Bildung von Eisenvitriol und schwefelsaurer Thonerde geht.

Gestützt auf diese Thatsachen, unterwarf zuerst Klaproth die Alaunerde, vorzüglich die von Freienwalde, einer genauern Untersuchung, stellte auch über das Vorkommen des Schwefels in derselben Betrachtungen an, und zwar zu einer Zeit wo er selbst und Vauquelin über die Zusammensetzung des Alauns einiges Licht gaben. — Obgleich man nämlich schon viele Jahrhunderte hindurch im Morgenlande und später in Italien Alaun dargestellt hatte, so wiesen doch zuerst Ende vorigen Jahrhunderts die beiden letztgenannten Chemiker nach, dass ein Alkali zur Bildung von Alaun unentbehrlich sei. Bis dahin hatte man denselben, eben weil man ihn in früherer Zeit (zu Rocca und Tolfa) aus Alaunstein, der alle Bestandtheile zur Alaunbildung enthält, darstellte, für ein einfaches Thonerdesalz gehalten.

Klaproth schreibt in dem von ihm und Wolf herausgegebenen chemischen Wörterbuche, Berlin 1807 — unter dem Artikel „Alaun" über das Vorkommen des Schwefels in dem Alaunschiefer (so nennt er nämlich sowohl die Alaunerde von Freienwalde, als auch die Alaunschiefer von Lüttich, Duttweiler u. s. w.) Folgendes:

„Man glaubte sonst, dass in den Alaunerzen der Schwefel mit Eisen zu Schwefelkies verbunden sei, und dass durch das gewöhnliche Röstverfahren der letztere zersetzt und Schwefelsäure gebildet werde. Klaproth fand aber, dass der Schwefel keineswegs mit Eisen zu Schwefelkies, sondern auf eine noch nicht hinlänglich gekannte Art mit Kohle innig verbunden sei" — wie er dies gefunden, wird nicht angegeben.

„Das bestbewaffnete Auge, fährt er fort, vermag weder in dem rohen Erze, noch in den sorgfältig geschlämmten Schichten desselben Schwefelkiespunkte aufzufinden. Erze, in denen der

Schwefelkies in einer so grossen Menge enthalten wäre, würden einen sehr eisenschüssigen Alaun liefern, und sind daher schicklicher auf Eisenvitriol, als auf Alaun zu benutzen."

Wie schon oben bemerkt, hat er wahrscheinlich direkte Beweise für das Vorhandensein einer Verbindung von Schwefel mit Kohle in der Alaunerde nicht aufgefunden, sondern hat nur aus den oben von ihm angeführten beiden Gründen, dass er nämlich auf keine Weise auch mit bewaffnetem Auge Schwefelkiespunkte in den Freienwalder Erzen nachweisen konnte, und dass ferner eben diese Erze geröstet einen nicht eisenschüssigen reinen Alaun in ziemlicher Menge gaben, darauf geschlossen, dass der reichlich darin enthaltene Schwefel mit einem andern Körper als mit Eisen verbunden sein müsse.

Mehrere Jahrzehnte später arbeitete Lampadius wieder über Alaunerze, und zwar richtete er sein Hauptaugenmerk vorzüglich auf die Erze aus der Braunkohlenformation, machte auch in einer ausführlichen Abhandlung (Erdmann's Journ. f. t. u. ök. Chem. Bd. XIII.) die Hüttenbesitzer auf verschiedene Verbesserungen beim Röstprocesse und der Fabrikation aufmerksam, die aber, zum Theile wenigstens, wenn sie überhaupt zur Anwendung gebracht sind, den beschleunigten Ruin der Werke jedenfalls zur traurigen Folge gehabt haben — doch werde ich vielleicht weiter unten Gelegenheit finden, näher darauf einzugehen.

Lampadius unterscheidet von den Alaunerzen aus der Tertiärformation, die er „braunkohlige Alaunerde" nennt, folgende 4 Varietäten:

a) Leberkiesreiche Braunkohle (Vitriolerz). Der Leberkies kommt theils in ihnen ganz fein eingesprengt, theils in derben Stücken, nicht selten von Holzstructur vor — unter diese Kategorie setzt er auch die schwefelkiesreichen Torfarten, die zu Schmiedeberg in der Provinz Sachsen und an andern Orten auf Vitriol verarbeitet werden.

b) Leberkiesarme thonreiche Braunkohlen (Vitriol-Alaunerz von ihm genannt).

c) Schwefelhaltige, thonreiche Braunkohle — so nennt er z. B. die Alaunerze von Muskau.

d) Schwefelsaure Thonerde haltende Braunkohle — ein Erz, das sowohl schwefelsaure Thonerde, als auch eine beträchtliche

Menge Schwefel enthält — (als Beispiel führt er die Alaunerze von Siehda in der sächsischen Oberlausitz an).

In den beiden ersten der aufgezählten Varietäten nimmt er den Schwefel mit Eisen zu FeS_2 verbunden an, weil er den Schwefelkies entweder schon mit unbewaffnetem, oder bewaffnetem Auge wahrnehmen konnte, und weil sie leicht verwitterbar sind — in den beiden letzten Varietäten ist ihm das Auffinden von Schwefelkies nicht möglich gewesen; er behauptet daher, „dass in ihnen nur freier Schwefel in ganz fein vertheiltem Zustande, entweder mit Thon, oder mit der ganzen Masse der Braunkohle gemengt sei“ — und zwar stützt er diese Annahme auf drei Thatsachen: „Dass nämlich einmal in den schwefelreichen Arten dieser Erze (wie z. B. in dem von Siehda in der Oberlausitz, dessen Analyse er folgen lässt), nicht so viel Eisen aufgefunden ist, als zur Sättigung des Schwefels in der Verbindung als Doppeltschwefeleisen nöthig sein würde — zweitens, dass man noch vor Eintritt der Glühhitze Schwefel aus ihnen destilliren kann, und drittens, dass sie schwer verwitterbar sind.

Der erste Grund fällt bei zwei Arten der Muskauer Alaunerze, deren von Kersten ausgeführte Analyse er selbst mittheilt, weg. Die Muskauer Erze, vom „Hermannschachte“ und „Glückanfang“ haben nach diesen Analysen — erstere auf 1,25 Schwefel — 6,23 Eisenoxyd — letztere auf 2,89 Schwefel — 8,40 Eisenoxyd. Für die Unterordnung dieser Erze unter die Classe c möchte er also blos die beiden letzteren Gründe anführen können.

Diese spärlichen Beweise für die Annahme von Lampadius, dass in den eigentlichen Alaunerzen der Schwefel nur in freier Form eingemengt vorkomme, dass aber vielleicht zufällig schwefelkieshaltige Partieen in den Flötzen abgelagert sein könnten, haben, so viel mir bekannt, nur wenig Beachtung gefunden; wenigstens habe ich kein neueres chemisches Werk, in dem die Alaunfabrikation, so wie die dazu verwendeten Fossile, einer sorgfältigeren Betrachtung gewürdigt sind, aufgefunden, das diese angenommen hätte. Alle lehren vielmehr, dass die Alaunerze aus bituminösem, mehr oder weniger mit Sand vermengtem Thone bestehen, in denen nur Doppelschwefeleisen, und zwar vorzüglich Wasserkies, ausserordentlich fein eingesprengt sei.

Die einzige Ausnahme macht Liebig und Poggendorff's Handwörterbuch der reinen und angewandten Chemie, wo unter dem Artikel „Alaunfabrikation" geschrieben wird: „Man gewinnt ferner schwefelsaure Thonerde aus einem Mineral, welches in der Mineralogie mit Alaunerde bezeichnet wird, es enthält Schwefel, von dem ein Theil an Eisen gebunden ist" u. s. w. Eine nähere Angabe der Gründe, die diese Ansicht unterstützen, findet nicht statt. Eben so lassen sich die meisten Verfasser technisch-chemischer Handbücher auf Angabe der Gründe, die sie bewogen, im Widerspruch mit den Ansichten von Klaproth und Lampadius, in den letztgenannten Erzen den Schwefel nur an Eisen gebunden (als Doppeltschwefeleisen) anzunehmen, durchaus nicht ein. Mitscherlich ist ebenfalls der letzterwähnten Ansicht, führt jedoch auch die Thatsachen an, die ihn zu derselben bestimmten.

Mitscherlich fand, dass, wenn man ein frisch gefördertes Alaunerz, aus dem man durchaus keine Salze mit Wasser ausziehen kann, fein gepulvert und dünn ausgebreitet, mehrere Stunden der Luft aussetzt, eine Eisenvitriolbildung stattfindet, wie man dies durch Auslaugen des Pulvers sehr leicht nachweisen kann. Ganz dieselbe Erscheinung beobachtete er aber an einem sehr innigen Gemenge von Doppeltschwefeleisen und Thonerde (wie man es erhält, wenn man einer Eisenvitriol- und Alaunlösung Zweifachschwefelkalium zufügt), das er kurze Zeit der Luft aussetzte; es begann ebenfalls sofort eine Eisenvitriolbildung.

Ferner gelang es ihm, und das mag ihn vorzugsweise zu der Ansicht bestimmt haben, durch Aufgiessen von concentrirter Chlorwasserstoffsäure, aus frisch gefördertem und fein gepulvertem Alaunerze, Schwefelwasserstoff zu entwickeln.*) — Uebrigens hielt er die Sache durchaus noch nicht für erledigt, sondern veranlasste mich vielmehr bei Untersuchung der Erze meine Aufmerksamkeit vorzüglich auf die Ermittelung, in welcher Form resp. Verbindung sich der Schwefel in den Erzen befände, zu richten.

Es lagen mir zur Untersuchung frisch geförderte Erze von Schwemmsal, Muskau, Freienwalde und Bornstädt vor. Die Proben von Bornstädt waren unmittelbar nach der Gewinnung

---

*) Mitscherlich stellte diesen Versuch damals nur mit Erzen von der Freienwalder Lagerstätte an.

aus dem Innern grösserer Stücke herausgehauen und sofort in wohl verschlossene Glasbüchsen gethan, die Freienwalder, Muskauer und Schwemmsäler Erze hatte ich in Papier verpackt erhalten.

Die Erze der drei letztgenannten Lagerstätten liessen unter dem Mikroskop weder eine Spur von Schwefel noch Schwefelkies wahrnehmen; in den Erzen von Bornstädt dagegen bemerkte man schon mit blossen Augen zahlreiche grössere und kleinere grüngelbe Flocken. Brachte man von dieser grüngelben Masse etwas unter das Mikroskop, so fand man, dass sie aus dunkeln, undurchsichsichtigen und blassgelben durchscheinenden Plättchen bestand. Diese Flocken könnten daher zum Theile aus äusserst feinen Ablagerungen von Harz oder Schwefel gebildet sein.

Um mich nun zu vergewissern, ob in der Alaunerde überhaupt Schwefelkies enthalten sei, pulverisirte ich 20 Grm. von dem reichen Bornstädter Vitriolerze, überschüttete sie in einem grossen Kolben mit einer reichlichen Menge von concentrirtester Chlorwasserstoffsäure, schloss diesen luftdicht mit einem Korke, durch den hindurch ein Entbindungsrohr die sich entwickelnden Gase in eine daneben befindliche Lösung von essigsaurem Bleioxyd leitete. Der erstere Kolben, in dem sich das mit Säure übergossene Erzpulver befand, wurde nun erst langsam, dann immer stärker erwärmt, und endlich wurde die Säure eine Stunde lang kochend erhalten, bei welcher letztern Operation die Geräumigkeit des Kolbens ein Hinüberreissen feiner Erztheilchen durch die sich stürmisch entwickelnden Gase in die Lösung von essigsaurem Bleioxyd verhinderte.

Im Anfange der Operation fällten die übergehenden Gase nur weisses Chlorblei, — bei dem spätern heftigen Kochen jedoch färbte sich die Bleilösung ganz dunkelbraun, und entwickelte einen stark empyreumatischen Geruch. Den dunkelbraunen Niederschlag, den ich wenigstens zum Theil für Schwefelblei hielt, wollte ich nun von der reichlichen Beimengung von Chlorblei trennen und kochte denselben daher mit Kali, das bekanntlich alle Bleiverbindungen ausser Schwefelblei und Bleisuperoxyd löst. Zu meinem Erstaunen löste sich aber nicht nur das Chlorblei, sondern auch ein guter Theil des braunen Niederschlags, und bei neuem Kalizusatz und fortgesetztem Kochen verschwand auch der letzte Rest desselben, und es blieb nur eine klare, gelbe Flüssigkeit übrig. Der dunkelbraune Nieder-

schlag bestand daher nicht aus Schwefelblei, sondern aus empyreumatischen Substanzen, die sich bekanntlich ebenfalls in Kali lösen.

Die mit dem Erzpulver gekochte, stark grüngelb gefärbte Chlorwasserstoffsäure wurde abfiltrirt, ein Theil davon in einem Reagensglase ziemlich neutral gemacht, und hierauf eine Lösung von Kaliumeisencyanür hinzugesetzt; — es war sofort ein ganz schwach hellblau gefärbter Niederschlag bemerkbar. Der Rest der sauern Lösung wurde mit Salpetersäure erwärmt und sodann Ammoniak im Ueberschusse zugesetzt, worauf ein starker brauner Niederschlag von Eisenoxyd und Thonerde erfolgte. — Es war also durch concentrirte Chlorwasserstoffsäure Eisen in grosser Menge aus dem Erzpulver gelöst, ohne dass eine Spur von Schwefelwasserstoff entwickelt worden wäre, und zwar konnte dasselbe nicht als Oxyd in dem Erze enthalten sein.

Mit diesem einen Versuche begnügte ich mich keineswegs, nahm vielmehr an, dass derselbe irgendwie fehlerhaft gewesen sei, und unterwarf daher neue Quantitäten von Bornstädter Erzen ähnlichen Versuchen.

Ohngefähr 20 Grammen erwärmte ich 12 Stunden lang mit concentrirter Chorwasserstoffsäure nahe bis zum Sieden, und liess die abziehenden Gase zuerst durch eine mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure gefüllte Waschflasche und dann erst in eine Lösung von essigsaurem Bleioxyd streichen; ich hielt dadurch die empyreumatischen Gase und die meisten chlorwasserstoffsauren Gase von der Bleilösung ab. — Nach Beendigung der Operation wurde auch die Waschflasche mit Chlorwasserstoffsäure etwas erwärmt, um den etwa darin befindlichen Schwefelwasserstoff in die Lösung von essigsaurem Bleioxyd hinüber zutreiben; es war aber eine Spur von Schwefelblei nicht zu bemerken. — Eine gleiche Quantität Erzpulver kochte ich mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure, und leitete die Gase in Kalilauge, in der essigsaures Bleioxyd gelöst war; lange Zeit blieb dann die Lösung ungetrübt. Bei fortgesetztem heftigen Kochen zeigte sich aber, der braune Niederschlag, der, wie schon oben erwähnt, bei Behandlung mit Kali im Ueberschuss sich wieder löste, und also aus empyreumatischen Substanzen bestand.

Auf die letztbeschriebene Art habe ich nun die Erze von den vier oben genannten Fundorten und zwar in grösseren Quantitäten, der Behandlung mit concentrirter Chlorwasserstoff-

säure unterworfen, aber von circa 50 Versuchen ist es mir nur bei dreien möglich gewesen, eine Reaction auf Schwefelwasserstoff zu erkennen, und zwar geschah dies bei Versuchen der Art, die ich mit Freienwalder- und Bornstädter Erzen anstellte. Bei allen drei Versuchen blieb, nachdem die empyreumatischen Substanzen durch Kochen mit Kali weggeschafft worden waren, an den Wandungen der Vorlage und an der Mündung des Gasentbindungsrohrs eine braune fettähnliche Haut zurück, die auch bei anhaltendem Kochen mit Kali nicht verschwinden wollte, und die überhaupt leicht als Schwefelblei zu erkennen war.

Die Resultate dieser zahlreichen Versuche führten mich fast zu der von Klaproth und später auch von Lampadius ausgesprochenen Ansicht, dass das Doppelschwefeleisen nur ein zufälliger Gemengtheil der Alaunerde sei, und dass daher der Schwefel entweder im freien Zustande, oder mit irgend einem andern Körper, nicht mit Eisen verbunden sei.

Um mich zu überzeugen, ob Schwefelkies wirklich mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure Schwefelwasserstoff entwickele, nahm ich Kiese aus ältern und jüngern Formationen in den oben beschriebenen Apparat, und kochte sie anhaltend mit concentrirtester Salzsäure; ich fand, dass aus den Schwefelkiesen der Braunkohlenformation, die vorher gepulvert und mit Wasser sorgfaltig abgelaugt waren, um die etwa gebildeten schwefelsauren Salze auszuziehen, bei angemessener Erwärmung Schwefelwasserstoff in ziemlicher Menge, entwickelt wurde. Dagegen konnte ich aus einer Quantitat von 40 Grammen Schwefelkies aus ältern Formationen, nur wenn sie äusserst fein gepulvert waren und heftig mit concentrirter Salzsäure gekocht wurden, bei wiederholten Versuchen eine geringe Entwickelung von Schwefelwasserstoff bemerken.

Angesichts dieser Resultate musste ich annehmen, dass entweder nur dann und wann Doppeltschwefeleisen in äusserst geringen Mengen in den Erzen enthalten sei, oder, dass die Einwirkung der Säure durch die organischen Bestandtheile der Erze sehr erschwert resp. verhindert werde.

Um nun zu untersuchen, ob die der flüssigen Säure ebenfalls hartnäckig widerstehenden Schwefelkiese aus ältern Formationen durch Chlorwasserstoffgas leicht und vollkommen zersetzt würden, entwickelte ich in einem Kolben mit Sicherheitstrichtern

vermittelst Kochsalz und Schwefelsäure, salzsaures Gas, leitete dies in eine tubulirte Retorte, in der ganz fein gepulverter Schwefelkies erwärmt wurde, die abziehenden Gase führte ich einer Flasche mit chemisch reiner Kalilauge zu. Die Kalilauge zeigte sehr bald eine braune Färbung und bei längerer Fortsetzung der Operation wurde die bis dahin klare Flüssigkeit milchig getrübt, ein Beweis, dass Schwefelkalium gebildet, welches durch neu einströmendes Chlorwasserstoffgas bei Zutritt von atmosphärischer Luft, unter Abscheidung von Schwefel zersetzt wurde. —

Beim Eintreten dieser Erscheinung wurde die Operation unterbrochen und einige Tropfen einer Lösung von essigsaurem Bleioxyd zu der Flüssigkeit gesetzt, welche sofort einen starken, braunrothen Niederschlag von Schwefelblei erzeugten.

Da aber die Zersetzung des Schwefelkieses so leicht und vollständig auf diese Art bewirkt werden konnte, so beschloss ich, die mir zur Untersuchung vorliegenden Alaunerze, ebenfalls mit Chlorwasserstoffgas zu behandeln.

Wenn es nun auch möglich erscheint, dass die Zersetzung des Schwefelkieses in den Alaunerzen, wo er in den zahllosen kohligen Resten sehr fein eingesprengt sein musste, — eben durch diese Pflanzenreste, deren äusserst feine Pulverung fast unmöglich ist, vor der Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure geschützt würde, so ist doch nicht wohl anzunehmen, dass er auch der Einwirkung des Chlorwasserstoffgases dadurch entzogen werden könnte. War daher Doppelschwefeleisen wirklich in den Erzen enthalten, so musste durch diesen Versuch eine Schwefelwasserstoffentwickelung stattfinden. Und sie fand wirklich statt.

Sämmtliche Erzsorten von den oben erwähnten 4 Fundorten, wurden der oben beschriebenen Operation unterworfen, und sämmtliche verhielten sich ganz so, wie die vorher behandelten Schwefelkiese d. h. die Kalilösung wurde anfangs gebräunt, später milchig getrübt, und nach Beendigung der Operation zeigte ein Zusatz von essigsaurer Bleioxydlösung eine entschiedene Reaction auf Schwefelblei.

Wie schon erwähnt, löste sich aber bei Behandlung der verschiedenen Erze mit concentrirter Salzsäure bei allen Versuchen, meistens ohne eine Spur Schwefelwasserstoff zu entwickeln,

eine grosse Menge Eisen auf, die also nicht mit Schwefel verbunden sein konnte. Ja fernere Versuche lehrten, dass auch verdünnte Chlorwasserstoffsäure, ja sogar Essigsäure im Stande waren, Eisen aus den Erzen zu lösen. Dabei gaben die Eisenlösungen von den Bornstädter und thonigen Muskauer Erzen, (von Flötz 2 und 3) möglichst neutral gemacht, mit Kaliumeisencyanür, Rhodankalium und Schwefelwasserstoff, durchaus keine oder nur sehr schwache Reaction auf Eisenoxyd, vorzüglich wenn sie in einem Kolben unter einer Atmosphäre von Kohlensäure digerirt wurden. —

Die salzsaure Lösung, die ich bei Behandlung der Freienwalder und Schwemmsaler Erze dagegen erhielt, gaben bei Zusatz von Kaliumeisencyanür einen schwach hellbraunen Niederschlag. — Diese letzteren Erze waren aber, wie schon erwähnt, nicht so vor der Luft geschützt gewesen, als die ersteren, weshalb man wohl mit Sicherheit annehmen kann, dass in den letztgenannten Erzen, frisch gefördert, ebenfalls keine Spur von Eisenoxyd sich befindet.

Das Eisen musste also entweder in metallischem Zustande oder als Eisenoxydul, und wenn als Letzteres, wahrscheinlich mit einer Säure verbunden in den Erzen enthalten sein.

War Eisen in metallischem Zustande darin, so musste sich mit dem Magnete aus den äusserst fein gepulverten Erzen etwas davon ausziehen lassen, oder es musste doch ganz bestimmt dasselbe unter Wasserstoffgasentwickelung, von Chlorwasserstoffsäure gelösst werden. Da mit dem Magnete kein Eisen zu extrahiren war, so wurden 100 Grammen Erzpulver mit etwas verdünnter Chlorwasserstoffsäure digerirt, und die abziehenden Gase durch eine mit Kalilauge gefüllte Flasche, vermittelst einer pneumatischen Wanne, in einen mit Wasser gefüllten Cylinder geleitet. Nach Beendigung der Operation wurden die in dem Cylinder aufgefangenen Gase untersucht und nur aus atmosphärischer Luft bestehend gefunden. In der Kalilauge zeigte salpetersaure Silberoxydlösung keine Spur von Schwefel an.

Das Eisen musste also als Oxydul in den Erzen enthalten sein, und es kam nun darauf an, die Säure zu ermitteln, mit der es verbunden sein konnte.

Obgleich beim Uebergiessen des Erzes mit Chlorwasserstoffsäure ein Brausen nicht zu bemerken war, so wollte ich mich

doch durch einen genaueren Versuch von dem Nichtvorhandensein der Kohlensäure überzeugen, und zwar konnte ich dies vollkommen, indem ich die verschiedenen Erze mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure kochte, und die Gase in eine Chlorbariumlösung, die Ammoniak im Ueberschusse enthielt, leitete. Eine Fällung von kohlensaurem Baryt war durchaus nicht bemerkbar.

Es würde nun das Erz auf Oxalsäure geprüft, indem dasselbe mit Kalilauge und kohlensaurer Kalilösung gekocht, das Unlösliche abfiltrirt, die Lösung mit Essigsäure versetzt und endlich Gipswasser hinzugefügt wurde. Anfangs blieb die Flüssigkeit vollkommen klar — nach Verlauf einiger Zeit aber — oder sofort bei dem Erwärmen, fiel ein brauner flockiger Niederschlag, organischen Ursprungs; eine Trübung von oxalsaurem Kalke war nicht zu bemerken.

Das Eisenoxydul konnte jetzt nur noch mit Huminsäure*) verbunden sein. Dass Huminsubstanzen in grosser Menge in den Erzen enthalten waren, hatte sich schon bei der Digestion mit Essigsäure und später bei Behandlung mit Kalilauge gezeigt, Vorzüglich wurde letztere intensiv dunkelbraun gefärbt und es liess sich durch Zusatz von Chlorwasserstoffsäure, ein starker dunkelbrauner Niederschlag von Huminsäure abscheiden. Es blieb mir nun noch übrig zu untersuchen, ob diese letztere Säure schon gebildet in den Erzen enthalten sei, oder ob sie sich beim Kochen mit Kalilauge erst gebildet habe. — Zu diesem Behufe kochte ich die verschiedenen frisch geförderten und vor dem Zutritte der Luft geschützten Erzproben, wohl gepulvert, mit Alkohol, Wasser und kohlensaurem Natron, filtrirte die dunkelbraune Flüssigkeit von dem Ungelösten ab, setzte Chlorwasserstoffsäure zu, und bemerkte, wie sich bei angemessener Verdünnung reichliche Mengen einer braunen flockigen Substanz abschieden — es soll dies nach Löwig Huminsäure sein.

Durch die hier angeführten zahlreichen Versuche hatte sich also herausgestellt, dass ein Theil des Eisens mit Schwefel verbunden, als Doppeltschwefeleisen — ein anderer Theil als huminsaures Eisenoxydul in den Erzen enthalten ist.

---

*) Auf eine Unterscheidung von Humin-, Ulmin- und diesen verwandten Säuren werde ich mich nicht einlassen, da diese Körper noch zu wenig studirt sind.

Es blieb mir nun noch übrig zu ermitteln, ob in denselben auch Schwefel in freiem Zustande befindlich sei. Für das Vorhandensein desselben spricht allerdings die Thatsache, dass, wenn man fein geriebenes Erzpulver in einer Retorte mit Vorlage bringt und erhitzt, noch vor Eintritt der dunkelsten Rothgluth sich Schwefel überdestilliren lässt; — ebendasselbe hat schon früher Lampadius bei der Alaunerde von Sielda beobachtet (Erdmann's Journal für t. u. ök. Ch. Bd. 13. S. 122). Ferner hatte ich auf dem mir gehörenden Alaunwerke „Neu Glück" bei Bornstädt, bei der Verarbeitung der Erze im Grossen, unzählige Male Gelegenheit, ganz ähnliche Erscheinungen zu beobachten. Man pflegt dort nämlich einen grossen Theil der sehr reichen, kohligen Erze auf Thonbühnen, die mit durchbrochenen Backsteinkanälen, auf denen eben solche Schornsteine stehen, versehen sind, zu stürzen, um dieselben dort erst verwittern zu lassen. Ein Entzünden dieser Erze, wird aus später noch anzuführenden Gründen, sorgfältig vermieden; nichts desto weniger pflegten sich jedoch in dem obern, über die Halde hinwegragenden Theile der Schornsteine grosse Mengen Schwefelkrystalle anzusetzen. Dass aber bei dieser Verflüchtigung von Schwefel die betreffende Halde an keiner Stelle in Brand gerathen war, davon habe ich mich in vorigem Sommer durch vielfaches Aufgraben derselben, bis zur Sohle, auf das vollkommenste überzeugt.

Angesichts dieser Thatsachen versuchte ich den freien Schwefel aus den Erzen zu extrahiren.

Rectificirtes Terpenthinöl und Steinöl gaben keine genügenden Resultate. Ich wendete deshalb Schwefelkohlenstoff an und bediente mich dabei eines Verdrängungsapparates.

Der Schwefelkohlenstoff, den ich zur Extraction anwendete war mehrere Male rectificirt und bildete eine farblose, wasserhelle Flüssigkeit, welche bei 46° verdunstet, durchaus keinen Rückstand in der Glasschale hinterliess. Die zu untersuchenden Erzproben wurden möglichst fein gepulvert, über Schwefelsäure vollständig getrocknet und zu Quantitäten von etwa 10 Grammen auf einen leicht in den obern Theil des Apparates geschobenen Pfropf von Baumwolle gebracht. Der über das Pulver gegossene Schwefelkohlenstoff durchdrang dasselbe langsam, und floss nach Verlauf von circa 4 Stunden, tropfenweise durch die Baumwolle

als eine klare weingelbe Flüssigkeit, in den untern Theil des Apparats. — Wenn nach wiederholtem Aufgiessen neuer Quantitäten von Schwefelkohlenstoff die unten abtropfende Flüssigkeit nur noch wenig gelb gefärbt erschien, so wurde die gesammte, durch das Erzpulver gedrungene Menge des Kohlensulfids in eine Porzellanschale gegossen und in einem schwach geheizten Raume zur Verdampfung ausgestellt.

Nach dem Erkalten war entweder rein gelber Schwefel am Rande der Schale in büschelförmigen, krystallinischen Blättchen efflorescirt, oder es blieben nadelförmige Krystalle, die in einer zähen, gelben Masse abgelagert waren, übrig. Vorzüglich schön erhielt ich Schwefelkrystalle aus dem Bornstädter sogenannten Vitriolerze und einem Muskauer Erze von Flötz No. 3. Der Rückstand war fast reiner Schwefel und nur wenig Harz wahrzunehmen. Unter dem Mikroskope konnte man deutlich Octaëderspitzen, mehr aber noch Säulen, mit gut gebildeten Seitenflächen, deren Spitzen abgebrochen waren, bemerken.

Das Bornstädter Alaunerz färbte den Schwefelkohlenstoff stets Dunkelgelb, und nach dem Verdunsten des letztern blieb eine braungelbe spröde Masse übrig, in der man unter dem Mikroskope dunklere Harzpartien, mit durchsichtigen krystallinischen Bildungen, bemerken konnte. Wurde die harzige Masse durch Kochen mit verdünntem Alkohol zum grössten Theile wenigstens extrahirt, so blieben die Krystalle etwas zerfressen zurück, indessen liessen sich doch unter dem Mikroskope Flächen des Rhombenoctaëders, und vorzüglich scharfe Winkel, wahrnehmen.

Fast eben so harzreich zeigte sich das Alaunerz vom Flötz 2 zu Muskau; dagegen extrahirte der Schwefelkohlenstoff aus dem von Schwemmsal schon bei Weitem weniger Harzsubstanzen neben dem Schwefel. Wurde die aus den letztgenannten Erzen erhaltene gelbe Masse mit verdünntem Alkohol gekocht, so konnte man in dem ungelösten Rückstande, unter dem Mikroskop, ebenfalls ganz deutlich gelbe, durchsichtige Krystallflächen beobachten.

Endlich digerirte ich den jedes Mal durch Schwefelkohlenstoff aus den verschiedenen Erzen erhaltenen Extract mit Salzsäure unter Zusatz von chlorsaurem Kali. Die gelbe Masse löste sich, auch bei anhaltendem Digeriren, ganz ausserordentlich schwer, und gewöhnlich nicht vollkommen, indem einige Ballen

Schwefel von rein gelber Farbe übrig blieben. Verdünnte man von der erhaltenen Lösung einige Tropfen mit der zwanzigfachen Menge Wasser, so erhielt man bei Zusatz einiger Tropfen Chlorbariumlösung eine ganz deutliche Reaction auf Schwefelsäure.

Um mich aber genau zu überzeugen, dass Kohlesulfid aus Schwefelkies auch nicht die geringste Menge Schwefel auszuziehen im Stande sei, brachte ich fein gepulverte Mengen von Doppeltschwefeleisen aus der Braunkohlenformation sowohl, als auch aus ältern Formationen in die Verdrängungsapparate, und behandelte sie auf die oben beschriebene Art mit Schwefelkohlenstoff. Es floss derselbe vollkommen farblos ab, und nach dem vollständigen Verdunsten war durchaus kein Rückstand von Schwefel zu bemerken.

Nach diesen Versuchen kann es wohl nicht zweifelhaft sein, dass in sämmtlichen mir vorliegenden Erzsorten von den 4 oben erwähnten Fundorten gar nicht unbeträchtliche Mengen Schwefels in freiem Zustande enthalten sind. Die Resultate einer versuchten quantitativen Bestimmung des in den Bornstädter Erzen enthaltenen freien Schwefels auf eben beschriebene Art durch Kohlensulfid, werde ich unten mittheilen.

Die Angaben von Klaproth aber (Klaproth und Wolf's chem. Wörterb, I. Bd. S. 36) und die von Lampadius und Kersten (Untersuchung der Alaunerde von Siebda, Analyse der Alaunerze von Muskau, Erdmann's Journ. f. t. u. ök. Chem. Bd. XIII. 1. Heft S. 122—128 und 163), dass der Schwefel gar nicht mit Eisen verbunden, sondern nur in freiem Zustande fein eingemengt in der Alaunerde enthalten sei, sind unrichtig.

Die fernere chemische Untersuchung habe ich nur auf die Erze von Bornstädt ausgedehnt, ein Mal weil die meisten übrigen Erze schon von genauen Analytikern bearbeitet sind, und dann, weil die sonstige Zusammensetzung derselben nicht von so allgemeinem Interesse sein kann, als die oben angeführten Ermittelungen.

Ehe ich nun zu dem Berichte über die analytische Bearbeitung der Bornstädter Erze übergehe, will ich nur noch im Allgemeinen über die Alaunerden, die mir vorlagen, bemerken, dass ich die Thatsache, die Mitscherlich in seinem Lehrbuche der Chemie Bd. II. S. 173 anführt, vollständig bestätigt gefunden habe, dass sich nämlich aus Alaunerzen, die sowohl

auf der Lagerstätte, als auch nach der Gewinnung vor dem Zutritte der Luft geschützt waren, durchaus keine Spur schwefelsaurer Salze ausziehen lässt, ausser bei einigen eine Spur Gips. Die Nachbarschaft einer alten Strecke oder eines nicht belegten Abbaupunktes (vielleicht wegen eines nur langsam zusammengehenden Bruchs) bewirkt, wenn das Erzflötz nicht sehr thonig, oder doch frei von Klüften ist, schon auf der Lagerstätte eine Oxydation des Doppeltschwefeleisens. Klaproth und Bergemann fanden bei den Untersuchungen der Freienwalder und Pützberger Alaunerde (erstere ist angeführt in Klaproth und Wolf's chem. Wörterb. Bd. I. Berlin 1807, letztere ist mitgetheilt in Schubarth's Handbuche der techn. Chemie Bd. I. S. 453) schwefelsaures Eisenoxydul und andere schwefelsaure Salze, sie müssen daher wohl etwas verwitterte Erze zu ihrer Untersuchung verwendet haben.

Von den Bornstädter Erzen unterwarf ich die dort unterschiedenen 3 Arten, nämlich das Vitriolerz, das Vitriol-Alaunerz und das eigentliche Alaunerz einer genauern Untersuchung.

Die aus dem Innern grösserer Stücke herausgenommenen Erzproben wurden zu diesem Behufe im Achatmörser möglichst fein gepulvert, und im Platintiegel über Schwefelsäure im luftleeren Raume so lange getrocknet, bis eine Gewichtsabnahme nicht mehr zu bemerken war.

Da eine vorläufige Untersuchung ergeben hatte, dass durch anhaltendes Digeriren mit concentrirter Salzsäure die anorganischen Bestandtheile des Erzes nicht vollständig gelöst wurden, so versuchte ich dasselbe durch Digeriren mit Königswasser aufzuschliessen. Das Ungelöste wurde auf ein Filter gebracht, von dem die Säure intensiv dunkel gefärbt, aber klar, abfloss. Beim Verdünnen trübte sie sich stark, und es schied sich ein rothbrauner Niederschlag ab, der abfiltrirt wurde, aber bei dem Aus waschen wieder mit durch das Filter ging, und sich also als eine jener organischen Säuren erwies, die sich durch Oxydation der Humussubstanz bilden. Dergleichen Körper setzten sich, bei Berührung der rothgefärbten Flüssigkeit mit der Luft, im Verlaufe der Untersuchung noch öfter ab, erschwerten dadurch die Arbeit und machten sie ungenau; endlich ergab auch eine Untersuchung des in Königswasser Unlöslichen (es wurde fein ge-

pulvert, mit Salpeter und kohlensaurem Kali geschmolzen), dass nicht sämmtliche Thonerde von der Säure gelöst war.

Es blieb mir nun nichts übrig, als mit jeder der drei Erzsorten vier verschiedene Untersuchungen vorzunehmen. Zuerst wurde eine Quantität der fein geriebenen über Schwefelsäure getrockneten Erze mit der fünf- bis sechsfachen Menge von Salpeter und kohlensaurem Natron in einem Porzellantiegel geschmolzen.

Als das Gemenge in Fluss kam, fand ein heftiges Aufschäumen, bewirkt durch die entweichenden Verbrennungsprodukte der organischen Bestandtheile des Erzes, statt. Nach kurzer Zeit kam jedoch die Masse in ruhigen Fluss, die dunkelbraune Färbung ging in eine lichtgraue, an manchen Stellen rothbraune Farbe über, die auch durch häufiges Aufwerfen von chlorsaurem Kali nicht wegzuschaffen war. Nach dem Erkalten wurde die geschmolzene Masse in einer Porzellanschale mit Wasser so lange digerirt, bis sich das Ungelöste auf dem Boden als ein zartes rothes Pulver abgesetzt hatte, und als bei dem Reiben mit dem Glasstabe auf dem Boden der Schale ein Knirschen, von nicht aufgeschlossenen Erzstücken herrührend, nicht zu bemerken war, wurde die Flüssigkeit, nachdem sie vorsichtig mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt war, über freiem Feuer, um die zum Theile gelöste Kieselsäure in die unlösliche Modification zu verwandeln, zuletzt unter beständigem Umrühren, vorsichtig bis zur staubigen Trockenheit eingedampft. Die in der Schale zurückgebliebene Masse wurde mit Wasser digerirt, das Unlösliche vom Gelösten getrennt, Ersteres auf dem Filter sorgfältig ausgewaschen, aus letzterem durch Zusatz von Chlorbaryum die Schwefelsäure als schwefelsaurer Baryt gefällt. Dieser wurde nach 24stündigem Stehen in der Wärme abfiltrirt, heiss ausgewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen.

Das auf dem Filter ungelöst Zurückgebliebene, aus Kieselerde, Eisenoxyd, Thonerde, Kalkerde und Talkerde bestehend, wurde sammt dem Filter in eine Porzellanschale geworfen und zuerst anhaltend mit Chlorwasserstoffsäure digerirt, da aber das Eisenoxyd theilweise der Säure widerstand, so liess ich kalte Chlorwasserstoffsäure 48 Stunden darauf einwirken und digerirte dann abermals, wodurch die Lösung bewirkt wurde. Die saure Flüssigkeit mit der Kieselsäure dampfte ich nun bis zur staubigen

Trockne ab, befeuchtete die Masse mit Chlorwasserstoffsäure, fügte dann eine hinlängliche Menge Wasser hinzu, brachte die Kieselerde auf ein Filter, wusch sie mit heissem Wasser vollständig aus, konnte sie aber nicht bestimmen, da die Glasur des Tiegels der Schmelzung nicht widerstanden hatte, sondern theilweise mit dem Schmelzkuchen zugleich abgelöst war.

Da die Farbe derselben übrigens nicht ganz weiss, sondern lichtgrau war, so musste sie nochmals fein gepulvert, und mit kohlensaurem Natron geschmolzen werden, um sie auf ihre Reinheit zu prüfen; es konnten jedoch kaum Spuren von Eisen entdeckt werden; von Thonerde, Kalkerde und Magnesia war sie ganz frei.

Aus der sauren Lösung, die eben die oben erwähnten Metalle und Erden enthielt, wurden durch Uebersättigen mit Ammoniak, Eisenoxyd und Thonerde niedergeschlagen, bei Luftabschluss so schnell als möglich auf ein Filter gebracht (um nicht kleine Mengen von Kalk mit zu fällen), heiss ausgewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen. Die beiden Körper brachte ich nun Behufs der Trennung in einen Silbertiegel und schmolz sie mit trocknem Kalihydrat, behandelte die geschmolzene grüne Masse mit Wasser, filtrirte das ungelöste Eisenoxyd von der Kalithonerde ab, unterwarf aber, da der Eisenoxydulgehalt des Gemenges sehr beträchtlich war, das Erstere einer nochmaligen Schmelzung mit Kalihydrat im Silbertiegel, diese zweite Menge der Kali-Thonerdelösung brachte ich zu der zuerst erhaltenen, nahm endlich mit dem ungelösten Rückstande eine dritte Schmelzung vor, und überzeugte mich, dass durch diese letztere keine Spur von Thonerde mehr abgeschieden war.

Um das Eisenoxyd ganz rein zu erhalten, löste ich dasselbe nochmals mit Chlorwasserstoffsäure und fällte es durch Ammoniak. Der Niederschlag wurde auf einem Filter heiss ausgewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen. Die Auflösung der Thonerde in Kali übersättigte ich mit Chlorwasserstoffsäure, fällte dann die Thonerde mit kohlensaurem Ammoniak im Ueberschusse, wusch den Niederschlag derselben mit heissem Wasser anhaltend aus und bestimmte ihn.

Die Flüssigkeit, die ich von dem durch Zusatz von Ammoniak erhaltenen Niederschlag (Eisenoxyd und Thonerde) abfiltrirt hatte, versetzte ich nun, nachdem ich mich überzeugt, dass sie

ammoniakalisch war, zur Bestimmung der Kalkerde mit Oxalsäure, so lange eine Fällung entstand, prüfte nach 12stündigem Stehen an einem warmen Orte die nun klar über dem oxalsauren Kalke stehende Flüssigkeit nochmals mit Oxalsäure, ob eine Fällung statt fände, filtrirte, da dies nicht der Fall war, den Niederschlag ab, wusch ihn heiss aus, trocknete und glühte ihn mit den gewöhnlichen Vorsichtsmaassregeln. Das Befeuchten mit kohlensaurem Ammoniak und das Glühen wiederholte ich so oft, bis zwei Wägungen vollkommen übereinstimmten.

Zu dem ammoniakalischen Filtrate ward phosphorsaures Natron im Ueberschuss gesetzt, nach 12stündigem Stehen in der Kälte das phosphorsaure Talkerde-Ammoniak abfiltrirt, dieser Niederschlag aber, da er in reinem Wasser nicht unlöslich ist, mit ammoniakalischem Wasser vollständig ausgewaschen. Ein erneuter Zusatz von phosphorsaurem Natron zu dem Filtrate erzeugte nach längerem Stehen keinen Niederschlag mehr. Das phosphorsaure Talkerde-Ammoniak wurde getrocknet, geglüht, und aus der übrig bleibenden pyrophosphorsauren Talkerde die Talkerde berechnet.

Zur Bestimmung des Chlors in den verschiedenen Erzen wurden fein gepulverte und über Schwefelsäure getrocknete Mengen derselben anhaltend mit verdünnter Salpetersäure in der Kälte behandelt, das Ungelöste von der intensiv roth gefärbten Flüssigkeit abfiltrirt und heiss ausgewaschen, zu dem Filtrat salpetersaures Silberoxyd gesetzt. Da sich nach längerem Stehen Chlorsilber mit grösseren Mengen Huminsäure abgesetzt hatte, so wurde der Niederschlag auf ein Filter gebracht und mit heissem Wasser, dem etwas Salpetersäure zugefügt war, vollständig ausgewaschen, wobei ein Theil der organischen Verbindungen gelöst wurde. Sodann wurde das Filter mit dem Niederschlage getrocknet, eingeäschert, die Asche mit etwas Salpetersäure und Oxalsäure befeuchtet und abermals geglüht, die Menge des zurückgebliebenen metallischen Silbers bestimmt und aus ihr der Chlorgehalt der Erze berechnet.

Zur Bestimmung der Kieselsäure und Alkalien und zur controlirenden Bestimmung der Metalle und Erden, so wie auch zur gleichzeitigen Ermittelung der in den Erzen enthaltenen Menge organischer Bestandtheile, wurden andere Quantitäten der Originalsubstanzen im Sauerstoffstrome, nach H. Rose's Angabe,

eingeäschert. Die organischen Bestandtheile wurden durch den Verlust bestimmt*), der anorganische Rückstand fein gepulvert und theils durch Schmelzen mit der gehörigen Menge von kohlensaurem Kali und kohlensaurem Natron, theils durch Flusssäure aufgeschlossen.

Zu dieser letztern Untersuchung bereitete ich mir stark rauchende Fluorwasserstoffsäure, brachte die zu analysirende fein geriebene Substanz in eine Platinschale, und übergoss sie dort mit so viel Flusssäure, dass ein ganz dünner Brei gebildet wurde, den ich gelinde erwärmte und häufig mit einem Platinspatel umrührte. Hierauf setzte ich behutsam concentrirte Schwefelsäure im Ueberschusse zu und dampfte bei allmählich verstärkter Hitze alles bis zur Trockne ab, worauf ich die Schale endlich bis zum gelinden Glühen brachte, um alle überschüssige Schwefelsäure zu entfernen. Zu der erkalteten Masse setzte ich etwas Chlorwasserstoffsäure und fand, dass sich nach zweistündigem Einwirken derselben alles in der Schale Befindliche vollkommen in Wasser löste. Aus der schwefelsauren und chlorwasserstoffsauren Auflösung fällte und bestimmte ich nun, nach der grösstentheils schon oben kurz angedeuteten Art, zuerst die Metalle und Erden, und endlich auch die Alkalien**). Eine Trennung der letzteren habe ich nur bei der aus dem eigentlichen Alaunerze erhaltenen Menge derselben, die etwas beträchtlicher war, als die aus den übrigen Erzen, ausgeführt. Zu diesem Behufe wurden die erhaltenen und bestimmten neutralen schwefelsauren Salze derselben in Chlormetalle verwandelt, indem ich die ersteren in Wasser auflöste, hierzu eine Lösung von essigsaurem Baryt fügte, den schwefelsauren Baryt trennte, das Filtrat in einer Porzellanschale zur Trockne abdampfte, und endlich Behufs Zerstörung der essigsauren Salze schwach glühte. Aus dem kohlensauren Rückstande wurden die kohlensauren Alkalien mit heissem Wasser ausgezogen, das Filtrat mit Chlorwasser-

---

*) Die schon früher bestimmte Schwefelmenge wurde natürlich von dem so erhaltenen Gewichte der organischen Bestandtheile und des Wassers abgerechnet.

**) Die Talkerde wurde nach H. Rose's Angabe (siehe dessen Handbuch d. a. Chem. Bd. II. S. 42) von den Alkalien getrennt und als schwefelsaures Salz bestimmt.

stoffsäure übersättigt, sodann bis zur Trockniss eingedampft und mit einem Ueberschusse von concentrirter Platinchloridlösung versehen. Bei Zusatz einer überschüssigen Menge von sechzigprocentigem Alkohol hatte sich das Kaliumplatinchlorid nach einiger Zeit vollständig abgesetzt, welches auf ein gewogenes Filter gebracht und nach sorgfältigem Auswaschen mit Alkohol getrocknet und gewogen wurde. Um das Natron direkt zu bestimmen, wurde das Filtrat sehr vorsichtig, und zwar zuletzt in einem Platintiegel, zur Trockne eingedampft, und dort, damit das Natriumplatinchlorid und das überschüssige Platinchlorid zerstört wurde, sehr heftig bei Zusatz von etwas Oxalsäure geglüht. Nach dem Erkalten wurde aus dem Rückstande das Chlornatrium mit Wasser ausgezogen, die Lösung eingedampft und die Menge desselben bestimmt.

Um mich zu überzeugen, dass das erhaltene Natron vollständig frei von Kali sei, verwandelte ich dasselbe in schwefelsaures Salz, löste dies nach Verjagung der überschüssigen Schwefelsäure in Wasser auf, brachte die Lösung auf ein Uhrglas und stellte sie an einen mässig erwärmten Ort zum langsamen Verdampfen. Die sich allmählich abscheidenden Krystalle zeigten deutlich die Gestalt des schwefelsauren Natrons, verwitterten ferner beim längern Stehen an einem trocknen Ort vollständig und liessen endlich durchaus keine Spur von schwefelsaurem Kali erkennen.

Auf die eben mitgetheilte Art nahm ich zuerst die Untersuchung des eigentlichen Alaunerzes vor, und fand dasselbe nach drei im Wesentlichen übereinstimmenden Analysen folgendermaassen zusammengesetzt:

Organische Substanzen u. Wasser	34,628	p. C.
Kieselerde	33,342	„
Schwefelsäure	0,270	„
Schwefel	4,121	„
Eisenoxydul	4,171	„
Thonerde	18,733	„
Kalkerde	1,159	„
Talkerde	1,081	„
Natron	0,193	„
Kali	1,776	„
Chlor	Spur	
Mangan	Spur	

Von dem oben angegebenen Schwefelgehalte konnte mit Kohlensulfid ausgezogen werden 1,456 p. C. Schwefel. Da aber

nach dem Verdampfen des Schwefelkohlenstoffs und nach dem Trocknen der gelben rückständigen Masse diese letztere nicht durchaus krystallinisch erschien, und da vorzüglich unter dem Mikroskop durchsichtige, gelbe Krystallstücke in einer dunkeln Masse, die ich für Harze hielt, abgelagert, bemerkt wurden, so digerirte ich den Rückstand anhaltend mit Alkohol, und fand, dass derselbe um 0,203 p. C. leichter geworden war; es war nur noch 1,253 p. C. Schwefel übrig geblieben.

Mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure gekocht, löste sich ohne Schwefelwasserstoffentwickelung aus ganz frischem, über Schwefelsäure im luftleeren Raume getrockneten Erzpulver 2,810 Eisenoxyd = 2,529 Eisenoxydul. Die ganze Menge des gefundenen Eisenoxyduls betrug:

	4,171	
davon ab	2,529	
Es bleiben noch	1,642	p. C. Eisenoxydul,
welche entsprechen	1,277	„ Eisen.

Diese können also nur mit 1,469 Schwefel zu 2,746 Doppelschwefeleisen verbunden sein.

Es konnten aber durch Schwefelkohlenstoff ausgezogen werden:

	1,253	Schwefel
mit Eisen verbunden sind	1,469	Schwefel
	2,722	p. C. Schwefel.

Aus der aufgefundenen Schwefelsäure-Menge waren aber 4,121 Schwefel berechnet; es ist mithin noch nicht ermittelt, in welcher Form sich 1,399 p. C. Schwefel in den Erzen befinden.

Die nachfolgenden Versuche machten es aber mehr als wahrscheinlich, dass diese letztere Menge ebenfalls als ganz fein vertheilter, freier Schwefel in den Erzen enthalten ist. — Trocknete man nämlich das extrahirte Pulver, von dem der Schwefelkohlenstoff ganz farblos abfloss, und bei dem Verdunsten einen kaum bemerkbaren Rückstand liess, im Verdrängungsapparate selbst und zerkleinte es dann abermals im Achatmörser so viel als möglich, so konnte man durch Schwefelkohlenstoff wieder eine, wenn auch nur sehr geringe Menge Schwefel ausziehen, und bei abermaligem Trocknen und Zerkleinern war dieselbe Erscheinung bemerkbar. Betrachtete man das getrocknete

Pulver mit der Lupe, so fand man es aus unzähligen kleinen Holz- und Blattstücken bestehend, die auch durch das sorgfältigste Reiben im Achatmörser nur wenig verändert wurden.

Die Unmöglichkeit, das Erz äusserst fein zu pulvern, mag daher theilweise allerdings an der unvollkommnen Extraction des Schwefels schuld sein; ausserdem ist aber auch von andern Chemikern schon vielfach die Erfahrung gemacht, die auch H. Rose in seinem Handbuche der analytischen Chemie Bd. II. S. 748 und 749 mittheilt, dass nämlich aus einem Gemenge von Kohle und Schwefel der letztere Körper durch kein Auflösungsmittel vollständig zu extrahiren ist, und zwar lässt er es unentschieden, ob Schwefel in beträchtlicher Menge bei der Kohle zurückbleibt, oder ob diese von dem angewendeten Auflösungsmittel einen Theil hartnäckig zurückbehält.

Nach diesen Ermittelungen ist also das Erz zusammengesetzt:

Organische Masse und Wasser	34,628
Kieselsäure	33,342
Schwefelsäure	0,270
Schwefel	2,652
Doppelschwefeleisen	2,746
Eisenoxydul	2,529
Thonerde	18,733
Kalkerde	1,159
Magnesia	1,081
Natron	0,193
Kali	1,776
	Spur von Chlor
	Spur von Mangan
	99,109

Die gebildete Schwefelsäure ist mit einem Theile der Kalkerde zu Gyps vereinigt, denn aus dem frisch geförderten Erze lässt sich 0,459 Gyps ausziehen.

Die Untersuchung des in Bornstädt sogenannten Vitriol-Alaunerzes ergab folgende Resultate:

---

*) Durch anhaltendes Trocknen des Erzes bei 120° verlor dasselbe noch 6,087 p. C. Wasser (siehe unten organische Analyse).

Organische Substanzen und Wasser	45,641
Gebildete Schwefelsäure	0,672
Kieselsäure	14,023
Schwefel	12,174
Eisenoxydul	16,746
Thonerde	9,648
Kalkerde	0,735
Magnesia	1,019
Alkalien	1,144
Chlor	0,103

Durch Digeriren mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure waren aus dem frisch geförderten Erze 5,223 Eisenoxydul auszuziehen; es konnte also der Eisengehalt von 11,523 Eisenoxydul nur noch mit Schwefel zu Doppelschwefeleisen verbunden sein; 11,523 Eisenoxydul entsprechen aber 8,961 Eisen, und diese verbinden sich mit 10,306 Schwefel zu 19,267 Eisenbisulfuret. Es war aber in dem Erze (mit Ausschluss der gebildeten und mit Kalkerde verbundenen Schwefelsäure)

	12,174	Schwefel gefunden, von dem mit Kohlensulfid
	1,201	ausgezogen werden konnten,
bleibt	10,973	Schwefel; von dieser Menge den mit Eisen verbundenen Schwefel:
	10,306	abgerechnet —
bleiben	0,667	Schwefel,

dessen Form nicht zu ermitteln, der aber aus ganz denselben Gründen, die ich schon oben anführte, ebenfalls wohl als freier Schwefel im Erze enthalten sein mag.

Die Zusammensetzung des Erzes ist also folgende:

Organische Substanzen und Wasser	45,641
Gebildete Schwefelsäure	0,672
Kieselerde	14,023
Schwefel	1,868
Doppelschwefeleisen	19,267
Eisenoxydul	5,223
Thonerde	9,648
Kalkerde	0,735
Magnesia	1,019
Alkalien	1,144
Chlor	0,103
	99,343

Die aufgefundenen 0,672 Schwefelsäure waren mit 0,472 Kalkerde zu Gyps verbunden.

Das Vitriolerz endlich fand ich folgendermaassen zusammengesetzt:

Organische Substanz und Wasser	46,926
Gebildete Schwefelsäure	0,772
Kieselsäure	11,509
Schwefel	14,220
Eisenoxydul	19,070
Thonerde	5,238
Kalkerde	1,746
Magnesia	0,923
Alkalien	1,005
Chlor	0,147
Spur von Mangan	

Aus dem frisch geförderten, möglichst vor dem Zutritte der Luft geschützten Erze liessen sich mit Kohlensulfid 1,536 p. C. Schwefel ausziehen, der nach dem Verdunsten des Auflösungsmittels in krystallinischer Form zurückblieb.

Durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure liessen sich 6,879 p. C. Eisenoxydul ohne Schwefelwasserstoff-Entwickelung auflösen, es konnte also nur noch der Eisengehalt von 12,191 Eisenoxydul = 9,481 Fe mit 10,904 Schwefel zu 20,385 Eisenbisulfuret verbunden sein.

Da aber	14,220	Schwefel
in dem Erze aufgefunden, von dem mit Kohlensulfid ausgezogen werden konnten	1,536	„
so bleiben	12,684	Schwefel
Von diesen waren mit Eisen verbunden	10,904	„
von	1,780	Schwefel

konnte also die Form nicht direkt ermittelt werden, indessen sprechen dieselben Thatsachen für die schon oben ausgesprochene Vermuthung.

Die Zusammensetzung des Erzes würde also sein:

Organische Substanzen und Wasser	46,926*)
Gebildete Schwefelsäure	0,772
Kieselsäure	11,509
Schwefel	3,316
Doppelschwefeleisen	20,385
Eisenoxydul	6,879
Thonerde	5,238
Kalkerde	1,746
Magnesia	0,923
Alkalien	1,005
Chlor	0,147
Mangan	Spur
	98,846

*) Durch anhaltendes Trocknen des Erzpulvers bei 120° verlor dasselbe noch 13,200 p. C. Wasser (siehe unten organische Analyse).

Die in dem frischen Erze aufgefundene Schwefelsäure war mit 0,548 Kalkerde zu 1,320 Gyps verbunden.

Der Kieselerdegehalt der Erze von Bornstädt ist nach den oben mitgetheilten Analysen im Allgemeinen beträchtlich geringer als der der Erze von andern Lagerstätten, wie z. B. von Klaproth in dem Freienwalder Erze (siehe Klaproth und Wolf's chem. Wörterb. Bd. I. S. 52), von Kersten in den Muskauer Erzen (siehe Erdmann's Journ. f. t. u. ök. Ch. Bd. XIII, 1. Heft S. 163), von Bergemann in den Pützberger Erzen (siehe Schubarth's Handb. d. t. Ch. Bd. I. S. 453) angegeben ist.

Der Elementar-Analyse unterwarf ich allerdings nur die organischen Bestandtheile des Vitriolerzes und die des Alaunerzes, eine Untersuchung der fossilen Pflanzenreste des Vitriolalaunerzes konnte kein besonderes Interesse bieten, da diese Flötzschicht eben nur den Uebergang von dem bituminösen Thone zu der thonigen Kohle bildet, eine wesentliche Verschiedenheit in der Zusammensetzung der organischen Masse also wohl kaum möglich war. —

Zu der Untersuchung wurden frisch geförderte Erzstücke in grösserer Quantität zerkleinert, das Pulver gemengt und von diesem Haufwerk die Probe genommen, und zwar wurden die Analysen so lange fortgesetzt, bis zwei ein im Wesentlichen gleiches Resultat lieferten.

Es wurde zuerst das kohlige Vitriolerz, in dem bei der oben mitgetheilten Untersuchung durch Einäschern im Sauerstoffstrome ein Gehalt von 46,926 organische Bestandtheile und Wasser ermittelt waren, nach der gewöhnlichen Methode analysirt. Die Verbrennung wurde vermittelst des vortrefflichen Gasverbrennungsapparates, wie ihn Dr. Sonnenschein (s. dies. Journ. Bd. LV. S. 478) beschrieben hat, vorgenommen.

Ich lasse jetzt die Beschreibung der Manipulationen in der Kürze folgen.

Die zu untersuchende Substanz wurde gut gepulvert, über Schwefelsäure vollkommen getrocknet, gewogen und im Trockenapparate bei 120° so lange ferner getrocknet, bis keine Gewichtsabnahme mehr zu bemerken war. Von dem bei der Verbrennung zu verwendenden, ausgeglühten Kupferoxyde wurde etwa die Hälfte in ein starkes, 24″ langes Glasrohr, in welches schon ein ausgeglühter Asbestpfropf eingebracht war, gefüllt. Nachdem

dasselbe bei starker Erhitzung so lange mit trockner Luft ausgepumpt war, als noch irgend welche Spur Wasser in dem Glasrohre, welches das Verbrennungsrohr mit der Luftpumpe verband, zu bemerken, wurde das im Trockenapparate bei 120° aufbewahrte Erzpulver, sodann die andere Hälfte des wohl ausgeglühten, noch warmen Kupferoxyds, und endlich ein Asbestpfropf in das Verbrennungsrohr gebracht. Das eine Ende des Rohrs, welches dem mit Sauerstoffgas gefüllten Gasometer zunächst lag, wurde nun durch einen mit Stanniol bekleideten, durchbohrten Kork geschlossen, das andere durch einen Kautschukstrumpf mit einem Rohre in Verbindung gesetzt, in welchem sich an beiden Enden etwas ausgeglühter Asbest, sonst aber braunes Bleisuperoxyd befanden. Das dem Verbrennungsrohre abgekehrte Ende desselben war vermittelst eines durchbohrten, mit Stanniol bekleideten Korkes verschlossen, in welchem das eine Ende des Chlorcalciumrohres (d. h. das an die Glaskugel angelöthete enge Rohr) eingeschoben war. Mit diesem letztern Rohre waren durch einen Kautschukstrumpf der Mitscherlich'sche Kaliapparat, in welchem sich eine Lösung von gleichen Theilen Kalihydrat und Wasser befand, und mit diesem endlich auf gleiche Art ein U förmig gebogenes Rohr, das mit trocknem Kalihydrat gefüllt war, verbunden. Das entgegengesetzte, mit einem durchbohrten Korke verschlossene Ende des Verbrennungsrohres, war mit einem Chlorcalciumrohre, und dieses endlich, vermittelst eines Kautschukstrumpfes, mit dem mit Sauerstoff gefüllten Gasometer in Verbindung gebracht.

Nachdem ich mich nach der Zusammensetzung des Apparats überzeugt hatte, dass derselbe vollkommen dicht war, wurde die Verbrennung mit der gehörigen Vorsicht ausgeführt, indem ich anfangs, nach allmählicher Erhitzung des Rohrs, einen nur schwachen Strom von Sauerstoffgas durch den Apparat streichen liess, denselben aber, als das ganze Verbrennungsrohr glühte, mehr und mehr verstärkte, und ihn endlich mit ziemlicher Heftigkeit durchgehen liess, um die in dem Verbrennungs- und Bleisuperoxydrohre noch zurückgebliebene Kohlensäure und die Wassergase in den Chlorcalciumapparat und Kaliapparat überzuführen.

Aus den erhaltenen Wasser- und Kohlensäuremengen wurde nun der Wasserstoff und Kohlenstoff der organischen Bestandtheile des bei 120° getrockneten Erzes berechnet, indem in

100 Theilen Wasser sich 11,11 Wasserstoff, in 100 Th. Kohlensäure sich 27,275 Kohlenstoff befinden.

Die auf diese Art ermittelte Zusammensetzung der organischen Masse beider Erzsorten erwies sich, wie wohl nicht anders zu erwarten, als fast gar nicht von einander verschieden; die organischen Bestandtheile des Vitriolerzes (thonige Moorkohle, aus kleinen bituminösen Holzstücken, Pflanzenresten aller Art, Humussubstanzen, mit Thon u. s. w. durchdrungen, bestehend), zeigten sich nach mehreren übereinstimmenden Untersuchungen als zusammengesetzt aus:

5,972	Wasserstoff,
65,444	Kohlenstoff,
71,416	und also
28,584	Sauerstoff und Spuren von Stickstoff,
100,000	

Die organische Masse des Alaunerzes (bituminöser Thon mit zahllosen Resten von Blättern und Gräsern, aus denen sich durch Kali- und kohlensaure Kalilauge bedeutende Quantitäten von Humussubstanzen ausziehen lassen), bestand aus:

5,817	Wasserstoff,
65,919	Kohlenstoff,
71,736	
28,264	Sauerstoff und Spuren von Stickstoff,
100,000	

Den Stickstoffgehalt der Erze habe ich nicht besonders bestimmt, da er sich schon bei einem frühern Versuche, wo ich grössere Quantitäten derselben der trocknen Destillation unterwarf, die Gase in Wasservorlagen condensirte und die erhaltene empyreumatische Flüssigkeit auf Ammoniak prüfte, als äusserst gering gezeigt hatte.

Die Menge des hygroskopischen Wassers, welche sich aus den über Schwefelsäure getrockneten Erzen durch fortgesetztes Trocknen bei 120° austreiben liess, betrug:

Bei dem Vitriolerze	13,200	p. C.
Bei dem Alaunerze	6,087	„

Dividirt man die gefundenen relativen Gewichtsmengen der Elemente in der organischen Masse mit den Atomgewichten der Körper, so erhält man Wasserstoff und Sauerstoff in derselben verhältnissmässigen Atomenmenge, wie sich die Körper zu Wasser

vereinigen mit einem beträchtlichen Ueberschusse von Wasserstoff, und zwar für das Vitriolerz:

$$0{,}478\ \mathrm{H} - 0{,}286\ \mathrm{At.\ O} - 0{,}872\ \mathrm{At.\ C.}$$

oder $(H_2O + C_4) +$ Wasserstoff.

Für das Alaunerz:

$$0{,}283\ \mathrm{At.\ O} - 0{,}466\ \mathrm{H} - 0{,}879\ \mathrm{At.\ C}$$

oder ebenfalls $(H_2O + C_4 +$ Wasserstoff.

Nehmen wir mit andern Chemikern z. B. mit Scheerer (siehe dessen Lehrbuch der Metallurgie Bd, 1. S. 185) an, dass aller Sauerstoff im Holze ebensowohl wie in der Braunkohle, dem Torfe und der Steinkohle, mit einer entsprechenden Menge Wasserstoff zu Wasser, (oder, was er für wahrscheinlich hält, auch mit Kohlenstoff) verbunden sei, so würde sich für die bei 120° getrocknete kohlige Masse in den Alaunerzen von Bornstädt folgende Zusammensetzung ergeben:

a) für die organischen Bestandtheile des Vitriolerzes:

65,444 Kohlenstoff
2,402 Wasserstoff
32,150 Wasser.

b) Für die organische Masse des Alaunerzes:

65,919 Kohlenstoff
2,287 Wasserstoff
31,794 Wasser.

Beiläufig will ich bemerken, dass die hier ermittelte Zusammensetzung der organischen festen Masse der Alaunerze von Bornstädt, ziemlich mitten inne steht zwischen der von Regnault, Kühnert, Varrentrapp und Liebig aufgefundenen Zusammensetzung der organischen Masse der fasrigen und erdigen Braunkohlen. Nach den Untersuchungen der oben genannten Chemiker, besteht nämlich in runden Zahlen:

Die organische Masse der fasrigen Braunkohle aus:
60 Kohlenstoff, 5 Wasserstoff, 35 Sauerstoff.

Die der erdigen Braunkohle aus:
70 Kohlenstoff, 5 Wasserstoff, 25 Sauerstoff. (Siehe darüber Scherer's Lehrbuch der Metallurgie Bd. 1. S. 185.).

Schliesslich lasse ich noch einige Bemerkungen über die Verhältnisse der Alaunerde folgen: die Darstellung von Alaun

aus dieser Erde zerfällt in 3 getrennte Arbeiten, und zwar 1) in den Röstprocess, 2) das Hinzufügen des Alkalis zu der concentrirten schwefelsauren Thonerdelauge, oder die Praecipitation des Alaunmehls und 3) das Reinigen und Umkrystallisiren dieses Mehls.

Die bei Weitem wichtigste dieser Arbeiten, auf welche gar nicht genug Sorgfalt verwendet werden kann, ist das Verwitternlassen resp. Rösten der Erze; denn nur durch eine möglichst billige Erzeugung der schwefelsauren Thonerde können die Werke, bei den immer theurer werdenden alkalischen Zuschlagsmitteln, den chemischen Fabriken und der Concurrenz des Auslandes gegenüber, (der letzteren gegenüber natürlich nur so lange der Staat den gegenwärtigen Schutzzoll bestehen lässt) ihre Existenz behaupten.

Ob übrigens behufs Erzeugung der grösstmöglichsten Menge von schwefelsaurer Thonerde die Erze einem wirklichen Röstprocesse unterworfen werden müssen, oder ob ein blosses Verwitternlassen derselben ausreicht, darüber muss die eigenthümliche Beschaffenheit der verschiedenen Erzsorten und die Erfahrung entscheiden. — In den meisten Fällen wird aber ein vorsichtiges und langsames Durchrösten der Erze, vorzüglich nachdem dieselben eine Zeit lang vorher der Luft ausgesetzt waren, und daher zum flüchtigeren Brennen viel zu dicht liegen, eben weil dadurch auch der in denselben enthaltene freie Schwefel verwerthet, und überhaupt eine möglichst vollständige Aufschliessung erzielt wird, unbedingt vortheilhaft sein.

Was die Bornstädter Erze anbetrifft, so wurde aus ihnen, da sie meistens aus sehr dichten kohligen Stücken bestehen, die grösste Menge von schwefelsaurer Thonerde dann gewonnen, wenn sie zuerst einem Verwitterungsprocesse ausgesetzt und dann einer vorsichtigen Röstung unterworfen wurden. Zu diesem Behufe werden Vitriol- und Alaunerze, möglichst gattirt auf Thonbühnen, die mit zahlreichen, durchbrochenen Backsteinkanälen, auf denen runde Backsteinessen stehen, versehen sind, 5—6′ hoch gestürzt. Dort überlässt man sie etwa 4—6 Monate, je nachdem Wind und Wetter günstig sind (d. h. je nachdem Feuchtigkeit und Wärme in angemessenem Wechsel auf die Erze einwirken), der Verwitterung, indem man eine möglichst gleichmässige Erwärmung der ganzen Bühne, durch Oeffnen und

Schliessen der Seitenlutten und Essen herbei zu führen strebt, aber durchaus nicht duldet, dass eine Entzündung der Erze stattfindet. Sobald an irgend einer Stelle die Dämpfe allzu heiss den Essen entströmen, entblösst man sofort die all zu sehr erhitzten Erzschichten, sucht sie zu zerstreuen, oder löscht sie, im Falle sie schon brennen, mit Wasser aus.

Nach Verlauf von circa 6 Monaten fängt man die Bühne regelmässig zu bewässern an, versiedet die etwa 16° Baumé schwer abfliessende Lauge zweimal auf Eisenvitriol, und fällt aus der Doppelmutterlauge, durch Zusatz eines Alkalis, eine nicht unerhebliche Quantität Alaunmehl. Im zweiten Jahre giebt die Bühne eine 12—14 grädige Lauge, die gewöhnlich gradirt, und zweimal auf Eisenvitriol verarbeitet wird; es steigt jedoch in ihr der Gehalt an schwefelsaurer Thonerde ganz beträchtlich, so dass etwa $3^1/_2$ Kubikfuss 24° B. schwerer Doppelmutterlauge einen Kubikfuss Alaunmehl geben, während von denselben Laugen des vorigen Jahres 5 Kubikfuss und mehr zu derselben Quantität Alaunmehl nöthig waren.

Die 8—10° schweren Laugen des dritten Jahres werden sofort auf Alaun verarbeitet, indem man sie gradirt, bis zu 40° Baumé eindampft, den darin enthaltenen Vitriol, so weit er nicht zersetzt wird, wasserfrei niederschlägt, und aus der Gaarlauge eine reichliche Menge Alaun präcipitirt — (und zwar geben $2^1/_2$ Cbkfss. Gaarlauge 1 Cbkfss. Alaunmehl). Sobald die Laugen noch schwächer abfliessen, was gewöhnlich am Ende des dritten Jahres geschieht, werden die Erze von den Bühnen abgefördert, und Behufs der Röstung in kleinen Halden, die etwa 5′ hoch sind und deren Grundfläche 15′ Breite hat, aufgestürzt.

Ein vollständiges Erschöpfen der Erze durch blosses Verwittern, ist wie frühere Versuche gezeigt haben, auch bei längerem Liegen und häufigem Umarbeiten derselben, nicht wohl zu erreichen. Denn auch nach 4—5jährigem Verwittern, fanden sich in dem Innern der Halden noch viele ganz dichte Erzstükken, die gepulvert und in dem oben beschriebenen Apparate mit Chlorwasserstoffgas behandelt, Schwefelwasserstoff entwickelten, und aus denen sich ferner mit Kohlensulfid Schwefel ausziehen liess.

Bei dem Rösten ist vor allen Dingen darauf zu sehen, dass die Halden dergestalt gestürzt werden, dass sie die Stirn den

herrschenden Winden zukehren, dass das Feuer gleichmässig geleitet, da wo es zu stark ist entweder mit ausgelaugten Erzen gedämpft, oder wo das nicht hilft, zerstreut und in die aufgegrabene Stelle kalte Erze gebracht werden, dass der Schwefel, der sich an der Oberfläche der Halden condensirt, und die Salzkruste, die sich während des Brennens dort bildet, (vorzüglich aus Eisenvitriol bestehend) herabgezogen und mit Erzen vermengt in das Innere der Halde gebracht werde.

Der Vorgang, der bei dem Verwitterungs- und Röstprocesse stattfindet, ist folgender: Bei ersterem Processe wird das Doppelschwefeleisen, welches wie das auf nassem Wege erhaltene pyrophorisch ist, durch Aufnahme von Sauerstoff in Eisenvitriol und Schwefelsäure verwandelt, bei letzterem wird durch die Glühhitze das Doppeltschwefeleisen in Schwefel und Einfachschwefeleisen zersetzt, welches erstere, eben so wie der in den Erzen enthaltene freie Schwefel, sich zum Theile verflüchtigt, theils zu schwefliger Säure verbrennt, letzteres dagegen zu Eisenvitriol wird. Die Schwefelsäure sowohl wie die schweflige Säure wirken zersetzend auf den Thon und bilden schwefelsaure so wie schwefligsaure Thonerde, welche letztere leicht in die höhere Oxydationsstufe verwandelt wird. — Ferner wird aber auch eine sehr beträchtliche Menge des letztgenannten Salzes, durch die Zersetzung des Eisenvitriols gebildet, wie dieses auch Mitscherlich in seinem Lehrbuche der Chemie Bd. 2. S. 174 und Knapp in dem Lehrbuche d. chem. T. Bd .1, S. 471 bemerken. Das Eisenoxydul verwandelt sich nämlich sehr bald in Oxyd und es bildet sich dann ein unlösliches basisches Salz, $\dddot{F}e_2\dddot{S}$, welches sich abscheidet und ein neutrales schwefelsaures Eisenoxydsalz, welches, wie freie Schwefelsäure, zersetzend auf den Thon wirkt und neutrale schwefelsaure Thonerde bildet.

Für die Wahrheit dieser Annahme spricht erstens die Thatsache, dass, wenn man Erze sogleich nach der Röstung, wenn diese auch auf das sorgfältigste ausgeführt ist, verarbeitet, so geben sie etwa um $^1/_6$ weniger schwefelsaure Thonerde, als solche, die nach der Röstung etwa noch ein Jahr der Verwitterung ausgesetzt wurden.

Ferner erhält man aus der verwiesenen Mutterlauge der erstern, bei nochmaligem Eindampfen mit Zusatz von Eisen,

eine reichliche Menge Eisenvitriol, während dies aus den Mutterlaugen der letztern in weit geringerem Grade der Fall ist.

Endlich kann man sich von der Einwirkung des neutralen schwefelsauren Eisenoxyds auf Thon auch durch einen sehr einfachen Versuch überzeugen; indem man sich nämlich dieses Eisensalz darstellt, die überschüssige Schwefelsäure sorgfältig wegjagt, das weisse Pulver durch Digestion mit Wasser löst, die Lösung mit geglühtem Thonpulver zu einem dicken Breie abdampft, und diesen, 14 Tage der Luft ausgesetzt, liegen lässt. Zieht man sodann die Masse mit Wasser aus, und concentrirt die erhaltene Lauge angemessen, so kann man mit schwefelsaurem Kali eine reichliche Menge Alaun niederschlagen.

Wenn aber bei der Verhüttung noch nicht die Hälfte schwefelsaurer Thonerde ausgebracht wird, die bei dem Schwefelgehalte der Erze möglicher Weise gebildet werden könnte, so liegt dies hauptsächlich daran, dass ein grosser Theil der schwefligen Säure ungenützt entweicht, dass ferner eine durchaus rationelle Leitung des Röstprocesses, da man es mit so ungeheuren Massen zu thun hat, nicht möglich ist, dass ein durchaus erschöpfendes Auslaugen eines solchen Haufwerks nicht wohl bewirkt werden kann, dass ein Theil Schwefelsäure bei dem unlöslichen fünffach basisch schwefelsauren Eisenoxyd zurückbleibt, und dass endlich auch nach dem sorgfältigsten Rösten und Verwittern, noch schwefelsaure Eisenoxydul- und Oxydsalze extrahirt werden, die also noch nicht Gelegenheit hatten, zersetzend auf den Thon einzuwirken.

Was endlich die Vorschläge von Lampadius (siehe seine Abhandlung „Ueber Vervollkommnung der Alaunbereitung u. s. w.") (Erdmann's J. f. t. u. ök. Ch. Bd. 13. 1 Hft. S. 137 u. 157) betreffs der Anreicherung der ausgelaugten Alaunerze durch Schwefelsäure, und die der rohen Erze durch sicilianischen Schwefel, anbelangt, so bedarf es hier wohl keiner weitern Ausführung, dass eine solche Vervollkommnung bei den damaligen und gegenwärtigen Alaunpreisen, die Werke sehr bald zum Erliegen gebracht haben würde.

XXX.

Ueber das Vorkommen des Jods in dem Mineralwasser von Saxon (Wallis).

Von

Rivier und ***von Fellenberg.***

In einer frühern Arbeit*) haben wir die Angabe von Cesati und Pignant über die Anwesenheit des Jods in dem Mineralwasser von Saxon bestätigt. Wir hatten aber eine so bedeutende Menge davon gefunden (0,090 Grm. in 1 Liter), dass wir veranlasst waren, einige Punkte der Analyse von Morin**) *welcher kein Jod* angegeben hatte, zu untersuchen, überhaupt standen unsere Resultate mit den seinigen so im Widerspruch, dass uns seinerseits eine neue Analyse nöthig schien.

Morin hat seine Arbeit wirklich wiederholt und deren überraschende Resultate veröffentlicht***). Da er Jod in dem Wasser fand, welches nach vorhergegangener Anzeige aus den Bädern geschöpft, aber keins in dem, welches unvermuthet oder durch eine dritte Person daher genommen war, so überliess er dem Leser den Schluss und leitete daraus die vollkommene Genauigkeit seiner ersten Analyse ab.

Wir konnten eine ähnliche Annahme ohne neue Untersuchungen nicht gelten lassen, und diese mussten nothwendig so ausgeführt werden, dass aller Verdacht auf Betrug und alle Zweifel beseitigt würden. Wir verfuhren daher nach folgendem Plane.

Wir nahmen uns vor, unvermuthet in Saxon anzukommen und ohne irgend Jemand Mittheilung gemacht zu haben, Wasser zu schöpfen, die Quelle hierauf zu verschliessen, und nun das Wasser mehre Tage lang und täglich zu verschiedenen Malen auf seinen Jodgehalt zu prüfen. Zugleich beabsichtigten wir eine genaue Prüfung des Brunnens, in dem die Quelle entspringt,

---

*) *Bibl. univ. de Genève, Sept. 1852, p. 59*
**) Ebend. 1844, p. 59.
***) Ebend. 1853. p. 52. D. Journ. 58, 483.

der benachbarten Gesteine, und des Kellers des Etablissements wo man, wie uns berichtet wurde, Jod gefunden hatte.

Montag, d. 24. Jan. 4 Uhr Nachmittags, im Augenblicke unserer Ankunft, machten wir den ersten Versuch, um $5^1/_2$ Uhr einen zweiten, beide mit dem Wasser des äusseren Beckens, welches allein sofort zugänglich ist.

Nachdem am folgenden Tage der Stein, welcher das innere Reservoir oder den *Brunnen* verschloss, hinweggenommen und die Thür des Beckens früh mit unserem Schlosse verschlossen worden war, konnten wir von 11 Uhr an mit einem Haken den Grund des Brunnens untersuchen und mittelst einer Sonde von Gutta Percha Wasser daraus schöpfen.

Eine zweite Partie Wasser wurde Mittags genommen, eine dritte um 4 Uhr. In dem Wasser vom vorigen Abende hatten wir kein Jod gefunden; wir fanden es aber in diesen drei Versuchen. Wenn wir sagen, dass *kein Jod gefunden worden* ist, so ist dies nur so zu verstehen, dass es in nicht genügender Menge vorhanden war, um unmittelbar und ohne Concentration des Wassers gefällt zu werden.

Am 26. setzten wir die Versuche von 7 Uhr Morgens an fort und zwar beschäftigten wir uns während des ganzen Tages mit dem Wasser aus der Tiefe der Quelle (des Brunnens) und dem der Ausflussröhre, wo die Badegäste trinken. Die mit einander verglichenen Resultate bestimmten uns, für Beseitigung der Steine und des Sandes zu sorgen, welche den Brunnenboden anfüllten und die Spalte des Felsens verstopften. Diese Arbeiten wurden in unserm Beisein am 27. ausgeführt und dauerten fast den ganzen Tag. Wir untersuchten während dessen weiter das Wasser des Brunnens, und der Ausflussröhre, und zwar das des letztern von Viertelstunde zu Viertelstunde. Am Grunde des Brunnens war seit Mittag die Felsspalte vollständig sichtbar geworden, am Abend reichten wir mit der Sonde 4 bis bis 5 Zoll (0,15 Met.) tief hinein.

Freitag den 28. Jan. wurde das Wasser der Ausflussröhre während des ganzen Tages von Viertelstunde zu Viertelstunde untersucht; wir machten 55 Beobachtungen, die weiter unten in einer Tabelle zusammengestellt sind. Mit dem Wasser des Brunnens nahmen wir nur 26 Versuche vor, aber wir konnten die interressante Erscheinung einer der Aufwallungen wahrnehmen,

welche schon Rion beobachtete und die ihm von Wärme und Jodgeruch begleitet schienen. Nachdem wir das Jod am Grunde der Quelle gefunden hatten, fanden wir *es 5 Minuten nachher nicht mehr;* ich tauchte dann die Flasche meiner Sonde in das Wasser, als ich grosse Gasblasen, denen ähnlich, welche entstehen, wenn ein mit Luft gefüllter Topf plötzlich unter Wasser umgekehrt wird, an die Oberfläche kommen sah. — In demselben Augenblicke fand sich das Wasser jodhaltig, 5 Minuten nachher enthielt es noch mehr Jod, dann schien sich die Menge desselben zu vermindern, zeigte sich aber in sehr starkem Verhältniss bis zu dem Augenblicke, wo wir die Quelle verlassen mussten. Die drei Portionen, während des Aufwallens und 5 und 10 Minuten nachher, gesammelten Wassers, dienten zu drei Bestimmungen, deren Resultate später angeführt sind.

Nachmittags machten wir unsere Beobachtungen in Gesellschaft des Hrn. Brauns. Wir waren sehr begierig eine der Aufwallungen wieder zu sehen, um die Veränderungen der Temperatur zu beobachten, welche daraus entstehen könnten. Wir hatten ein Thermometer zum Hinablassen in den Brunnen eingerichtet, ein anderes, das wir oft untersuchten, in das Reservoir gestellt, ein drittes endlich am Hahne angebracht, welchen man geöffnet hielt. Wir warteten vergeblich von 3 Uhr 20 Min. bis 4 Uhr 50 Min.; das Jod fand sich die ganze Zeit über am Grunde des Brunnens, während der Hahn nur einmal, um $5^1/_4$ Uhr die Reaction gab. (Das Wasser bedarf ungefähr eine halbe Stunde, um aus der Quelle in den Hahn zu gelangen); die Temperatur im Reservoir erhielt sich constant auf $23^3/_4{}^0$ C. im Hahn $21^3/_4{}^0$. Die äussere Luft war 0^0.

Am Sonnabend früh um $9^1/_2$ Uhr machten wir am Hahn einen letzten Versuch; er gab eine kleine Quantität Jod.

Tabelle

der Beobachtungen über die Anwesenheit des Jods vom 24. bis 29. Januar 1853.

Die Reactionen wurden durch Anwendung von Stärkemehl und schwachem Chlorwasser oder einer sehr verdünnten Lösung von unterchlorigsaurem Kalk erhalten. Nach der Art, in der

wir unsere Versuche ausführten*) entsprechen die Bezeichnungen: rosa, lila, blau-lila, blau ungefähr 0,008; 0,020; 0,030; 0,040 Grm. Jod im Liter. Unter 0,005 Grm. gab es keine gut bestimmbare Reaction, wenigstens mit kleinen Quantitäten Wasser**). Die Nummern beziehen sich auf Bestimmungen, welche am Schlusse der Abhandlung angeführt sind.

Montag den 24. Jan.

Wasser des äusseren Beckens.

4 Uhr	Keine Reaction.
5½ „	id.

Dienstag den 25. Jan.

Wasser vom Grunde d. Brunnens.

11 Uhr	Blau-lila.
12 „	id. (Bestim. No. 3.)
4 „	Rosa.

Mittwoch den 26. Jan.

Stunden.	Wasser des Hahnes.	Wasser vom Grunde des Brunnens.
7¾	—	Keine Reaction.
9	—	id.
10¾	—	id.
12	—	id.
2	—	id.
4¾	—	lila (Best. No. 4.)
5½	lila	—
6¾	—	blau (Best. No. 5.)
10½	keine Reaction	—

Donnerstag den 27. Jan.

8	Keine Reaction	Reinigung des Brunnens; dauerte bis gegen Mittag.
8½	id.	trübes Wasser. Keine Reaction.
10½	—	klares „ id.
10, 35′	—	blassroth.
11	—	lila (Best. No. 6.
11, 5′	—	lila
12, 10′	—	dunkelblau (Best. No. 7.)
2¼	—	—
2½	dunkelblau	blassroth. Die Arbeit im Brunnen wurde fortgesetzt.
2¾	id.	
3	id.	—
3¼	id.	—
3½	id.	—

---

*) Die Färbungen hängen auch von der Menge des Stärkemehls ab.

**) Das doppeltchromsaure Kali mit Schwefelsäure ist empfindlicher, es färbt noch bei 0,002 Grm.

Fortsetzung von Donnerstag den 27. Jan.

Stunden.	Wasser des Hahnes.	Wasser vom Grunde des Brunnens.
3¾	blau lila	—
4	rosa	dunkelblau.
4¼	rosa	dunkelblau (Best. No. 8).
4½	dunkelblau	—
4¾	lila	—
5	lila	—
5¼	lila	—
5½	keine Reaction	—
5¾	lila	—
6	dunkelblau	—
6 22′	lila	—
6 37′	lila	—
7	dunkelblau	—
7¼	id.	—
7½	id.	
(Das Wasser erkaltete.)		
7¾	keine Reaction.	
8	keine Reaction.	
8¼	keine Reaction.	
8½	keine Reaction.	
8¾	keine Reaction.	
9	(Das Wasser kam warm).	
9¼	dunkelblau.	

Freitag den 28. Jan.

Stunden.	Wasser des Hahnes.	Wasser vom Grunde des Brunnens.
8	dunkelblau.	
8¼	keine Reaction.	
8½	rosa.	
8¾	blau.	
9	keine Reaction.	
9¼	id.	
9½	id.	
9¾	id.	dunkelblau.
9, 50′	—	Keine Reaction.
9, 55′	—	Aufwallung. Dunkelblau (Bestimmung No. 11.)
10	keine Reaction	
10, 5′	—	sehr dunkelblau (Best. 12).
10, 10′	—	dunkelblau (Best. 13.)
10¼	keine Reaction	blau, immer dunkel.
10½	—	blau, id.
10,35′	blau	u. s. f.
10¾	keine Reaction	
11	id.	
11¼	blau.	

Fortsetzung von Freitag den 28. Jan.

<table>
<tr><th>Stunden.</th><th>Wasser des Hahnes.</th><th>Wasser vom Grunde des Brunnens.</th></tr>
<tr><td>$11\frac{1}{2}$</td><td>Keine Reaction.</td><td></td></tr>
<tr><td>$11\frac{3}{4}$</td><td>id.</td><td></td></tr>
<tr><td>12</td><td>id.</td><td></td></tr>
<tr><td>$12\frac{1}{4}$</td><td>id.</td><td></td></tr>
<tr><td>$12\frac{1}{2}$</td><td>id.</td><td></td></tr>
<tr><td>$12\frac{3}{4}$</td><td>id.</td><td></td></tr>
<tr><td>1</td><td>id.</td><td></td></tr>
<tr><td>$1\frac{1}{4}$</td><td>id.</td><td></td></tr>
<tr><td>$1\frac{1}{2}$</td><td>blau lila.</td><td></td></tr>
<tr><td>$1\frac{3}{4}$</td><td>id.</td><td></td></tr>
<tr><td>2</td><td>lila</td><td></td></tr>
<tr><td>$2\frac{1}{4}$</td><td>Keine Reaction</td><td></td></tr>
<tr><td>$2\frac{1}{2}$</td><td>id.</td><td></td></tr>
<tr><td>$2\frac{3}{4}$</td><td>id.</td><td></td></tr>
<tr><td>3</td><td>lila.</td><td></td></tr>
<tr><td>$3\frac{1}{4}$</td><td>Blau lila.</td><td></td></tr>
<tr><td>3, 20′</td><td>—</td><td>dunkelblau.</td></tr>
<tr><td>3, 23′</td><td>—</td><td>lila.</td></tr>
<tr><td>3, 27′</td><td>—</td><td>dunkelblau.</td></tr>
<tr><td>$3\frac{1}{2}$</td><td>Keine Reaction</td><td>—</td></tr>
<tr><td>3, 33′</td><td>—</td><td>lila.</td></tr>
<tr><td>3, 36′</td><td>—</td><td>blassroth (beständig).</td></tr>
<tr><td>$3\frac{3}{4}$</td><td>Keine Reaction</td><td>id.</td></tr>
<tr><td>3, 55′</td><td>—</td><td>blau lila (beständig).</td></tr>
<tr><td>4</td><td>Keine Reaction</td><td>—</td></tr>
<tr><td>$4\frac{1}{4}$</td><td>id.</td><td>—</td></tr>
<tr><td>$4\frac{1}{2}$</td><td>id.</td><td>blau.</td></tr>
<tr><td>4, 40′</td><td>—</td><td>dunkelblau.</td></tr>
<tr><td>$4\frac{3}{4}$</td><td>Keine Reaction</td><td>—</td></tr>
<tr><td>4, 50′</td><td>—</td><td>—</td></tr>
<tr><td>5</td><td>Keine Reaction</td><td>Das Wasser hielt am Ausfluss $23\frac{3}{4}$° C.</td></tr>
<tr><td>$5\frac{1}{4}$</td><td>blau</td><td></td></tr>
<tr><td>$5\frac{1}{2}$</td><td rowspan="8">Keine Reaction.</td><td></td></tr>
<tr><td>$5\frac{3}{4}$</td><td></td></tr>
<tr><td>6</td><td></td></tr>
<tr><td>$6\frac{1}{4}$</td><td></td></tr>
<tr><td>$6\frac{1}{2}$</td><td></td></tr>
<tr><td>$6\frac{3}{4}$</td><td></td></tr>
<tr><td>7</td><td></td></tr>
<tr><td>$7\frac{1}{4}$</td><td></td></tr>
<tr><td>$7\frac{1}{2}$</td><td>blau.</td><td></td></tr>
<tr><td>$7\frac{3}{4}$</td><td>lila.</td><td></td></tr>
<tr><td>8</td><td>keine Reaction.</td><td></td></tr>
</table>

Stunden. Wasser des Hahnes.

8¼ lila.
8½ keine Reaction.
9 id.
9¼ id.
9½ id.
9¾ id.
Das Wasser blieb 21¾°
im Hahne.

Sonnabend den 29. Jan.

Früh 9½ lila.

Aus allen diesen Beobachtungen folgt:

1) Dass das Jod *in dieser Jahreszeit* nicht in constanter Menge in der Quelle vorkommt, sondern nur in Zwischenräumen; ich sage *in dieser Jahreszeit,* weil wir es mit einer Aufwallung auftreten sahen, und man uns sagte, dass im Sommer die Aufwallungen continuirlich seien.

2) Dass zwischen *dem Wasser vom Grunde des Brunnens* und dem des Hahnes ein grosser Unterschied ist; dies letztere ist viel veränderlicher und enthält nur Jod, wenn das erstere eine grosse Menge davon und lange Zeit hindurch enthält.

Der letzte Umstand lässt uns auf das Vorhandensein einer zweiten Quelle schliessen und auf einen partiellen Verlust ihrer Wässer. Nach unsern Untersuchungen finden sich drei Quellen in der Spalte: die Hauptquelle, welche die reichste ist und deren Wässer eine Temperatur von ungefähr 25° C. haben; eine heissere Quelle, welche nach dem Hotel zu gelegen war, aber zurückgetrieben wurde, als man die Spalte beim Fassen der Quelle mit Thon verstopfte; sie musste sich mit der Hauptquelle vereinigen oder eine neue Richtung nehmen*); endlich eine kalte Quelle.

Die Hauptquelle wird in einem quer gegen die Felsspalte gelegenen Holzkasten aufgefangen und treibt darin die Wässer von 3,35 Met. Tiefe (wo sich der Felsen findet) bis zum äussern Reservoir von 0,95 Met. Tiefe. Mit einer ähnlichen Was-

*) Diese Quelle erschien zwei Mal wieder; 1841, bei Erbauung des kleinen hinteren Pavillons der Bäder und 1846—47, als man den Grund zum Keller grub; man beseitigte sie nur mit vieler Mühe.

sersäule (2,40 Met.) würde eine Verbindung zwischen dem Kasten und dem Felsen sehr vollkommen sein, so dass kein Verlust stattfinden könnte; doch hat man Ursache zu glauben, dass dieser bedeutend sei. Die gegenwärtigen Röhrenleitungen der Bäder nehmen das Wasser aus dem obern Theile des Brunnens, während die alten unbenutzten Leitungen, welche nicht vollständig verstopft werden konnten, von der Basis des Brunnens ausgehen und im Garten sich verlieren. Diese Umstände erklären die beobachteten Thatsachen hinlänglich.

Der Ursprung des Jods ist ebenso für uns kein Geheimniss mehr. Wir erwähnten einen Keller, welchen wir untersuchen wollten. Dieser Keller, derjenige nämlich, in dem die heisse Quelle entsprungen war, ist geräumig und besitzt eine sehr angenehme Temperatur (10° im Januar), obschon er nur eine sehr geringe Tiefe besitzt. Die Wände desselben sind mit einer theilweise röthlich gefärbten Vegetation bedeckt; im Boden sieht man eine ausgegrabene, zur Eisgrube bestimmte, Vertiefung; in dem Felsen, an welchen der Keller anlehnt, ist die Temperatur noch höher als im Keller (11¹/₄°.)

Brauns, welcher in den Boden grub, um thermometrische Beobachtungen zu machen, fand bei 0,45 M. Tiefe ein jodhaltiges Wasser; die Temperatur war in dieser Tiefe 12³/₄°. Er fand auch Jod in dem Ueberzuge der Wände und tiefer bis auf den Felsen dringend auch in diesem. Wir haben diese Versuche mit dem besten Erfolge wiederholt; das Wasser des Kellers bestimmten wir besonders und fanden den 27. Jan. 0,06745 Grm., am folgenden Tage 0,04731 Grm. Jod im Lit.

Der wichtigste Gegenstand ist jedoch der *Felsen*, durch dessen Untersuchung alle andern Thatsachen aufgeklärt sind.

Die Gebirgsmasse des Abhanges von Saxon besteht aus bläulichem Schiefer. Dies ist die einzige Masse, welche man in der nächsten Umgebung der Quelle bemerkt. Wenn man aber bis gegen die Bäder hin vorschreitet, so sieht man bald ein ganz anderes gelbliches Gestein (*cargneule*) auftreten, welches nach seiner Lage (alle diese Gesteine fallen in der Richtung West-Süd-West unter einem Winkel von 30—35° mit der Horizontalen) deutlich von der Felsspalte ausgeht, aus welcher die Quelle entspringt. Dieses Gestein reicht bis zum Hôtel und etwas weiter hinaus, denn bald nachher erscheinen die Thon-

schiefer wieder. Sie erhebt sich nach der Richtung der Schichten, indem sie eine Reihe deutlicher Hügel bildet.

Gegen das Hôtel hin ist sie deutlicher zu beobachten, da an diesem Punkte für das Etablissement ein Altan von der Höhe der ersten Etage eingehauen wurde. Sie ist bald bröcklich und von einem Gelb, das sich von Rosa bis zum Orange verändert, bald compact und grau, immer von Kalkspathadern durchsetzt und stark rissig; man beobachtet darin insbesondere eine Spalte von 5—6 Centim. Breite, welche einen ziemlich starken Geruch nach Jod ausgiebt.

Höher hinauf, immer in der Richtung des Felsens, findet man darin noch mehrere Punkte, an welchen das Gestein mit den nämlichen Charakteren zu Tage liegt und einige kleinere Spalten, doch ohne bemerkbaren Jodgeruch. Eine halbe Stunde höher hinauf findet man eine Art Grotte aus derselben Gesteinsmasse, die aber viel mehr gemengt ist und breccienartig aus Quarz und Schieferfragmenten zusammengesetzt ist; dies ist der letzte Punkt, an welchem nach unsern Beobachtungen das Gestein zu Tage kommt. An allen diesen Punkten zeigt es gelbe, orange und rosafarbene Partieen, welche sich mit dem Messer abkratzen lassen. Diese Felsmasse, insbesondere die mürbe Substanz, enthält Jod, gegen das Hôtel hin ist es in genügender Menge vorhanden, um es entweder einfach durch den Geruch wahrnehmen oder in Wasser, mit dem man die Masse wäscht, bestimmen zu können; in der Grotte findet es sich in geringerer Menge, ist aber noch bestimmbar durch Behandlung des Gesteins mit Salpetersäure.

Alles deutet darauf hin, dass wir darin den wahren Ursprung des Jods gefunden haben. Es findet sich nicht nur in der Nähe der Spalte, der Felsen ist auch davon imprägnirt. Es genügt, ihn etwas mit dem Hammer zu schlagen, um sich zu überzeugen: in dem Maasse, als man in das harte Gestein eindringt, nehmen die Fragmente einen mehr und mehr deutlichen Jodgeruch an. In Papier eingewickelte Proben bläuten das Papier; sie entwickelten nach einem Monat noch einen sehr deutlichen Geruch nach Jod. Dagegen zeigen die dem Regen ausgesetzten Partieen des Gesteins, die von Spaltungen durchsetzt werden, keinen Geruch und enthalten wenig oder kein Jod. Die Analyse zeigt, dass die

Jodüre in kohlensaure Salze umgewandelt sind. In den grauen und compacten Partieen des Gesteins findet sich kein Jod mehr.

Das Jod scheint wesentlich im Zustande des Jodnatriums darin vorzukommen, welches den Felsen imprägnirt, wie das Kochsalz die salzhaltigen Gesteine. Man kann es durch Waschen mit kochendem Wasser leicht ausziehen, indem man die Berührung mit Luft so viel als möglich vermeidet. Auf diese Art fand Bruns, Professor der Chemie in Sion, in 1000 Grm. der weichen Substanz 1,396 Grm. Jod. Ich habe einige Proben analysirt: ich behandelte die weiche, rosa- und orangefarbene Masse, welche von einem frischen Theile des Felsens genommen war, unmittelbar mit Wasser, mit dem ich es bis zum Sieden erhitzte. 20 Grm. der Substanz lieferten mir in der wässrigen Lösung:

		oder in 1000 Th.:
Jod	0,0312	1,560
Chlor	0,0003	0,015
Kalk	0,0144	0,738
Magnesia	0,0054	0,272
Natron mit etwas Kali	0,0172	0,862
Schwefelsäure, kaum Spuren		

Die Substanz roch sehr stark. Eine andere Portion, die sehr wenig roch, lieferte mir nur 0,164 Grm. Jod auf 1000 Th. Eine dritte Portion, feucht und mit einer Spalte durchsetzt, gab nur Spuren. In allen diesen Fällen wurden die Basen entweder durch Jod in Lösung erhalten, oder durch Kohlensäure, mit deren Zunahme sich das Jod verminderte.

Die gewaschene Felsmasse ist dolomitisch. Ein Gramm der weichen Substanz gab nach dem Waschen:

Kalk	0,295	Kohlens. Kalk	0,527
Magnesia	0,153	Kohlens. Magnesia	0,321
Eisenoxyd	0,007	Eisenoxyd	0,007
Thonerde	0,001	Thonerde	0,001
Kieselsäure { gebunden	0,002	Kieselsäure Quarz	0,072
Kieselsäure { Rückstand	0,070	Wasser etc.	0,072
Kohlensäure	0,386		1,000
Wasser, Spuren von Natron und Kali und Verlust	0,086		
	1,000		

Diese Zusammensetzung ist die der weichen Masse, nahe am Hotel. An der Grotte hat das Gestein, wie schon gesagt, ein wenig verschiedenes Ansehen; es enthält weniger Jod. Ich fand dagegen eine ziemlich bedeutende Menge schwefelsaure Magnesia.

Die Anwesenheit des Jods in grosser Menge in dem Mineralwasser von Saxon ist jetzt eine Thatsache. Dies Jod existirt darin schon seit langer Zeit, wie man aus den seit undenklichen Zeiten bekannten Heilkräften der Quelle schliessen kann, und wie ausserdem das Vorhandensein des jodhaltigen Gesteins fordert.

Es tritt in dieser Jahreszeit immer intermittirend, aber in sehr nahen Zwischenräumen auf. In wie weit dieses periodische Auftreten von der unvollkommnen Einschliessung der Quelle abhängt, ob es unabhängig ist oder nur Beziehung hat zu den hohen Quantitäten, konnten wir nicht bestimmen, obwohl diese letztere Frage uns viel beschäftigt hat. Die Quelle von Saxon ist aber eine der jodreichsten in Europa, vielleicht der ganzen Erde, und zeigt zugleich die merkwürdige Eigenthümlichkeit, eine vergleichungsweise nur sehr kleine Quantität von Mineralsubstanzen und fast keine Chlorüre zu enthalten, ein wichtiger Umstand für seine medicinische Anwendung.

Wir fügen hier noch die Analyse des Wassers von verschiedenen Perioden mit den in der Tabelle angeführten Jodbestimmungen von Fellenberg hinzu.

Auf 1000 Grm. Wasser.	Rivier und Fellenberg Bestimmung v. 19. Aug. 1852.	Brauns. Analyse v. 16. Jan. 1853.	Brauns. Analyse v. 31. Dec. 1852.	Morin. 1844.
Kalk	0,1519	0,1495	0,1484	0,018
Magnesia	0,0660	0,0641	0,0534	0,125
Natron	nicht best.	0,0515	0,0344	0,011
Kali	id.	0,0173	0,0275(?)	0,017
Kohlensäure	id.	0,2418	0,2533	0,037
Schwefelsäure	0,1768	0,1655	0,1639	0,258
Chlor	0,0115½	0,0114	0,0327	0,005
Jod	0,0902	0,0658	0,0015½	—
Kieselsäure	nicht best.	—	0,0095	—
Albumin, Eisenoxyd, Phosphorsäure	—	Spur.	Spur.	Spur.
Schleim	0	0	0	unbest.

Bestimmungen des Jods von andern Perioden.

	Grm.
Fellenberg: Ende October 1852; im Liter	0,06554

Fellenberg: Bestimmungen während der gegenwärtigen Untersuchung.

No.		Datum		Zeit	Grm.
No. 3.		25. Jan. 1853.		Mittags	0,02453
„ 4.		26. „ „		$4^3/_4$ Uhr	0,01751
„ 5.		„ „ „		$6^3/_4$ „	0,03154
„ 6.		27. „ „		11 „ 5 M.	0,01751
„ 7.		„ „ „		$2^1/_4$ „	0,05782
„ 8.		„ „ „		$4^1/_4$ „	0,06168
„ 11.	Aufwall.	28. „ „		9 „ 55 M.	0,06705
„ 12.		„ „ „		10 „	0,09813
„ 13.		„ „ „		10 „ 5 M.	0,04696.

XXXI.

Ueber die Absorption des atmosphärischen Wassers durch die Mineralsubstanzen.

Von

J. Durocher.

(*Compt. rend. XXXVI*, 595.)

In dieser Arbeit wird nachgewiesen, dass die Rolle des Wassers in der Zersetzung der Mineralien und Gesteine durch Atmosphärilien viel allgemeiner ist, als man glaubt, und dass es mit vielen Mineralien Hydrate bildet, unabhängig von dem Einflusse anderer Elemente der Atmosphäre. In einer frühern Abhandlung habe ich schon gezeigt, dass viele Mineralien und Felsarten, in deren Zusammensetzung man die Existenz des Wassers noch nicht gefunden hat, eine geringe Menge davon enthalten, aber in veränderlichen Verhältnissen und im Allgemeinen unter ein Hundertel, wenn die Substanzen keine sichtbare Veränderung zeigen.

Es wäre von Wichtigkeit zu untersuchen, ob die für wasserfrei gehaltenen Mineralien, und besonders die Silikate, Verbindungswasser absorbiren können, ohne eins ihrer Elemente zu verlieren; ich habe dies bewiesen, indem ich verschiedene Proben unter eine Glocke brachte, worin die Luft in einem perma-

nenten Feuchtigkeitszustande sich befand und worin sie vier Jahre lang aufbewahrt wurden. Die absorbirte Menge war vollkommen wägbar; um mich zu überzeugen, dass es nicht allein hygroscopisches Wasser sei, habe ich vor und nach dem Aussetzen an die feuchte Luft, die Wassermengen bestimmt, welche bei 15 bis 100° und von 100° bis zur Rothglühhitze ausgetrieben wurden*).

Die folgende Tabelle, in welcher sich die wichtigsten Resultate meiner Versuche zusammengestellt finden, zeigt, dass nicht nur die Silikate, sondern auch die Metalloxyde, wie z. B. die des Eisens und Mangans, atmosphärisches Wasser absorbiren und so einen Anfang der Hydratation zeigen. Dieses Phänomen muss die fernere Zersetzung vielfach zusammengesetzter Mineralien, wie der Silikate, erleichtern, und sie scheint nur der Anfang davon zu sein.

---

*) Wenn die zu prüfenden Substanzen beim Glühen eine andere Veränderung als Entwässerung erlitten, so bestimmte ich das Wasser nicht durch Gewichtsdifferenz, sondern sammelte es in gewogenem Chlorcalcium.

Namen der Mineralien.	Fundorte.	Schon vorhandenes *Wasser*, durch die Wärme ausgetrieben. Zwischen 15 — 100°.	Zwischen 100° und Dunkel-Rothglühhitze.	*Absorbirtes Wasser*, das sich nur zwischen 100° bis zur Rothglühhitze entwickelt.
		10,000tel	10,000tel	10,000tel
Feldspath, Orthoklas	Utö (Schweden)	3	25	13
id.	Becanne (Ille- et Vilaine)	12	51	14
id.	Huelgoat (Finistère)	19	66	0
Glasiger Feldspath	Mont Dore (Puy- de Dome)	4	88	6
Albit	Les Touches (Lr. inferieure)	10	58	3
Oligoklas	Skotwång (Schweden)	2	19	4
Dichter Feldspath	Sala (Schweden)	0	5	2
id.	Mont-Aventin (Obere Garonne)	10	55	19
Glimmer	Saint-Malo	38	266	23
Amphibol Hornblende	Frederikswaern (Norwegen)	7	28	11
Pyroxen-Augit	Umgegend von Neapel	6	50	11
Eisenoxydoxydul	Skotwång (Schweden)	4	9	4
Eisenglanz	Insel Elba	3	11	4
Blutstein	id.	12	58	10
Pyrolusit	id.	13	72	16
Braunit	Ilmenau	20	61	19

XXXII.

Ueber eine Methode, das in den natürlichen Wässern enthaltene Ammoniak quantitativ zu bestimmen.

Von

Boussingault.

(*Compt. rend. XXXVI*, 814.)

Das Ammoniak besitzt bei gewöhnlicher Temperatur eine grosse Verwandtschaft zum Wasser, aber diese Verwandtschaft nimmt mit Erhöhung der Temperatur in dem Grade ab, dass eine ammoniakalische Flüssigkeit die ganze Menge ihres Alkali durch Sieden verliert. Diese Thatsachen liessen glauben, dass bei der Destillation ammoniakhaltigen Wassers das Ammoniak sich zum grossen Theil entwickeln würde, wenn sich die Flüssigkeit 100° näherte und dass das Destillationsprodukt nur eine sehr geringe Menge Alkali zurückhielte. Da das Wasser aber selten mehr als $^1/_{100000}$ Ammoniak enthält, so schien es mir möglich, dass das Ammoniakgas trotz seiner geringen Verwandtschaft zum heissen Wasser durch den Einfluss der Masse zurückgehalten werden könnte und dass es bei der Verflüchtigung des Wassers, mit einem 100000 Mal grössern Dampf-Volumen gemengt, bei der Verdichtung des Wasserdampfes mit in die Vorlage übergehen würde. Dies ist in der That der Fall und das von mir angewendete Verfahren gründet sich auf folgende Voraussetzung: „Wenn man Wasser destillirt, welches eine sehr geringe Menge Ammoniak enthält, so findet sich die ganze Menge des Ammoniaks in den letzten Produkten der Destillation wieder."

Das auf diese Weise isolirte Ammoniak wird nach der von Peligot bei der Bestimmung des Stickstoffs in organischen Substanzen angewendeten Methode der titrirten Flüssigkeiten bestimmt.

Das von mir angewendete Volumen der normalen Schwefelsäure (5 Cub.-Cent.) wird durch 0,0106 Grm. Ammoniak gesättigt; da die alkalische Flüssigkeit, welche zum Titriren dient,

so verdünnt ist, dass die 5 Cub.-Centim. der Normalsäure davon z. B. 33 C. C. zur Sättigung brauchen, so folgt daraus, dass 1 C. C. dieser Flüssigkeit 0,00032 Grm. Ammoniak repräsentirt, und da die Theilungen an der Bürette $^1/_{10}$ C. C. angeben, so kann man beim Ablesen 0,00003 Alkali schätzen. Da aber das *Titriren* darin besteht, dass man anfangs die normale Säure in das Wasser giesst und sodann so viel von der alkalischen Lösung, bis die Säure gesättigt ist, so kann eine Ungewissheit von zwei Graden an der Bürette entstehen und es geschieht, dass man in einer Bestimmung des Ammoniaks wirklich nur bis auf $^6/_{100}$ Milligramm schätzen kann; da man aber für jede Bestimmung zwei Versuche macht, so kann im ungünstigsten Falle, d. h. wenn keine Ausgleichung stattfände, der Fehler beim Titriren der ammoniakalischen Flüssigkeit $^1/_{10}$ Milligrm. nicht übersteigen.

Der Apparat, welcher zur Destillation der Wässer, in welchen man Ammoniak sucht, dient, besteht in einem Ballon von 2 bis 3 Lit. Inhalt, in welchen man das Wasser bringt, entweder wie man es von der Quelle genommen hat, oder wie man es durch mehrere sorgfältig ausgeführte Destillationen einer gewissen Zahl von Litern Wasser zur Concentration des Ammoniaks erhalten hat. Je nach den Umständen also hat man, obwohl nur mit 1 Liter Wasser arbeitend, wirklich 2, 3 und selbst 10 Lit. Flusswasser angewendet. Dieser Ballon wird mittelst einer hinreichend weiten Röhre mit einer Schlangenröhre von Glas in der Art verbunden, dass kein Theil der Flüssigkeit aus dem Ballon mit fortgerissen wird. Wenn das in der Schlangenröhre verdichtete Wasser $^1/_5$ des Vol. vom angewendeten Wasser beträgt, titrirt man es. Man sammelt abermals und titrirt dann ein zweites Fünftel. Alles Ammoniak ist in diesen zwei ersten Fünfteln enthalten. Es kommt sogar häufig vor, dass man in der zweiten Menge Wasser keine Spur Ammoniak findet, indem man genau den Gehalt der Säure erhält. Wenn dies nicht der Fall ist, so beobachtet man, dass eine genaue Beziehung zwischen der im zweiten und der im ersten Fünftel gefundenen Menge Ammoniak existirt.

Es ist wichtig, den Apparat so einzurichten, dass während des Siedens im Ballon keine Flüssigkeit mit fortgerissen wird, weil man nothwendig dem zu destillirenden Wasser eine gewisse Menge Kali zusetzen muss, theils um die etwa vorhandenen fixen

Ammoniaksalze zu zersetzen, theils um die Kohlensäure zu binden, welche immer darin enthalten ist, bisweilen in solcher Menge, dass das Destillationsprodukt eine hinreichend deutlich saure Reaction besitzt, um eine bedeutende Störung beim Titriren zu verursachen.

Der Apparat wird so eingerichtet, dass man ihn, um nach beendigter Destillation das Wasser herauszubringen, nicht nothwendig auseinandernehmen muss. Die Arbeit wird fortgesetzt; einer dieser Apparate ist seit drei Monaten fast ohne Unterbrechung in meinem Laboratorium im Gange.

Um endlich den Grad der Genauigkeit dieses Verfahrens zu beurtheilen, wurde Wasser destillirt, dem man eine bekannte Menge Ammoniak zugesetzt hatte, was leicht war, indem man titrirte ammoniakalische Flüssigkeiten anwendete, oder Ammoniaksalze von bekannter Zusammensetzung. In den ersten Versuchen wurde stets mehr Ammoniak gefunden, als angewendet worden war. Das destillirte Wasser enthielt einige Mal eben so viel Ammoniak, als man zugesetzt hatte. Die Resultate waren erst dann befriedigend, als man das Wasser zur Befreiung von jeder Spur Ammoniak und Kohlensäure nach einander mit schwefelsaurer Thonerde und Kali destillirt hatte.

Im Folgenden finden sich in der Ordnung, wie die Versuche ausgeführt wurden, die Mengen Ammoniak, welche man 1 Liter reinen Wassers zufügte und die Mengen, welche in den zwei ersten Destillationsprodukten gefunden wurden, im Ganzen in 400 Cub.-Centim.:

Nummer des Versuchs.	Ammoniak zugesetzt.	Ammoniak. gefunden.	Differenz.	Art der Differenz.
1.	0,01233	0,01224	0,00009	Verlust.
2.	0,00036	0,00037	0,00001	Ueberschuss.
3.	0,01056	0,01040	0,00016	Verlust.
4.	0,01130	0,01131	0,00001	Ueberschuss.
5.	0,00836	0,00840	0,00004	Ueberschuss.
6.	0,04944	0,04950	0,00006	id.
7.	0,00413	0,00410	0,00003	Verlust.

Die nothwendig sehr beschränkten Untersuchungen, welche ich bis jetzt mit Fluss- und Quellwasser ausführen konnte, ergaben, dass diese Wässer, wenigstens die von mir untersuchten, nur Spuren von Ammoniak enthalten und diese Spuren bisweilen

so gering sind, dass es der ganzen Empfindlichkeit der Bestimmung durch die titrirten Flüssigkeiten bedurfte, um sie schätzen zu können. Ich hatte dieses Resultat um so weniger erwartet, als man aus den Arbeiten von Barral weiss, dass das Regenwasser im Mittel 4 Milligrm. Ammoniak im Liter enthält; und da die Flüsse und Quellen dem Regen ihre Entstehung verdanken, liess sich annehmen, dass die auf der Erdoberfläche circulirenden Wässer wenigstens eben so viel Ammoniak enthielten; es scheint, dass wenigstens innerhalb der sehr beschränkten Grenzen meiner Beobachtungen dies nicht der Fall ist.

Monat.			Ammoniak in 1 Lit. Grm.	Ammoniak in 1 C.-Met. Grm.
April.	Wasser	aus der Seine, geschöpft bei der Austerlitz-Brücke	0,00012	0,12
April.	„	aus der Seine, geschöpft bei der Brücke de la Concorde	0,00016	0,16
id.	„	von Ourcq, Brunnen des Conservatoriums	0,00073	0,73
Mai.	„	von Ourcq, Brunnen des Conservatoriums	0,00003	0,03
März.	„	des Canals von Loing, von Montargis	0,00032	0,32
April.	„	aus der Bièvre, geschöpft bei Pont-aux-Tripes	0,00261	2,61
id	„	von Arcueil	0,00017	0,17
id.	„	einer Quelle von Andilly, bei Montmorency	0,00003	0,03
Mai.	„	des Sees von Enghien	0,00007	0,07
April.	„	einer Quelle v. Guermantes bei Lagny	0,00000	—

Wenn man die Bièvre ausnimmt, welche in Folge zahlreicher an ihren Ufern liegender Fabriken mehr ein Abflussgraben als ein Fluss ist, so enthalten die in der Tabelle verzeichneten Wässer viel weniger Ammoniak, als man im Regen gefunden hat; das Wasser der Quelle von Lagny war nicht gänzlich frei von Ammoniak, aber es enthielt gewiss nicht $^1/_2$ Zehntel Milligrm. im Liter. Dass das Ammoniak in gewissen Wässern wirklich fehlt und dass dieses Resultat kein aus der Unvollkommenheit der Methode hervorgehender Irrthum ist, wird

dadurch bestätigt, dass man aus dem Wasser von Lagny, indem man ihm die kleinste Menge Ammoniak zusetzte, genau die zugefügte Menge Ammoniak wieder erhielt. Hier drängt sich natürlich die Frage auf: ob man über die in den Regenwässern enthaltene Menge Ammoniak hinreichend sicher ist, um anzunehmen, dass sie in den untersuchten Fluss- und Quellwässern geringer sei?

Barral fand in einem Liter auf der Terrasse des Observatoriums gefallenen Regenwassers im Mittel 3,35 Milligrm. Ammoniak; die grösste im December gefundene Menge betrug 5,45 Milligrm., die schwächste, im October gefunden, 1,08 Milligrm.

Da die Untersuchung der fliessenden Wässer der Hauptgegenstand meiner Arbeit war, so habe ich nur wenige Beobachtungen über meteorische Wässer gemacht; die erhaltenen Resultate stimmen aber immer mit denen von Barral. So fand ich in 1 Liter während der ersten Hälfte des Aprils in Paris gesammelten Regenwassers 4,34 Milligrm. Ammoniak, also 27 Mal so viel als in dem Wasser der Seine, welches zu derselben Zeit mit denselben Mitteln und von derselben Person untersucht worden war. In 1 Lit. am 8. Mai gefallenen Regenwassers fand man 0,0030 Grm. Ammoniak.

Aus obiger Tabelle ersieht man, dass das Wasser des Sees von Enghien weniger als $^1/_{10}$ Milligrm. Ammoniak enthält; in dem Mineralwasser, welches neben diesem See quillt, fand ich 5,06 Milligrm. auf 1 Liter, entsprechend 0,0181 Grm. doppelkohlensaurem Salz. Es ist möglich, dass dieses Carbonat auf die medicinischen Eigenschaften der Schwefelwässer von Enghien einigen Einfluss hat.

Mit Meerwasser habe ich bis jetzt nur zwei Versuche anstellen können. Meerwasser von Dieppe, welches mir von Reiset geschickt worden war, enthielt 12 Stunden, nachdem man es am Ufer geschöpft hatte, 0,00020 Grm. Ammoniak. Dieses Verhältniss ist ohne Zweifel sehr gering; aber der Ocean bedeckt $^3/_4$ unserer Erdkugel und erwägt man die Masse, so lässt dieses Resultat, wie ungenügend es auch ist, doch vermuthen, dass das Meer vielleicht ein unermessliches Reservoir von Ammoniakgas sein könnte, aus dem die Atmosphäre die fortwährend erlittenen Verluste wieder ergänzte.

Da wo auf kleinem Raume eine grosse Zahl von Individuen leben, muss das Erdreich, wie wenig es auch durchdringbar sei, von ammoniakalischen Produkten getränkt werden. Diese Betrachtung veranlasste mich, das Wasser der Brunnen von Paris zu destilliren.

Das Wasser mehrerer dieser Brunnen lieferte sehr bedeutende Mengen Ammoniak, wenn man sie mit denen des Wassers der Seine vergleicht.

	Ammoniak in 1 Lit. Wasser. Grm.	Ammoniak in 1 C.-Met. Grm.
Brunnen eines Gartens zu Clignancourt, ausserhalb Paris	0,00032	0,32
„ „ Hauses, rue du Parc-Royal	0,00132	1,32
„ „ „ auf dem Platze des Hôtel-de-Ville	0,03435	34,35
„ „ „ quai de la Megisserie, No. 30.	0,03033	30,33
„ „ „ id. No. 28.	0,03386	33,86
„ „ „ rue de la Tabletterie	0,00026	0,26

Das Wasser der Pariser Brunnen ist nicht trinkbar, da es sehr gypshaltig ist; es zersetzt die Seife und ist zum Kochen untauglich. Im Allgemeinen hat dieses Wasser keinen Geruch, doch ist es nicht zu bezweifeln, dass die gefundene grosse Menge Ammoniak aus den Fäces, aus verfaulten organischen Substanzen hervorgeht, wovon das Terrain reichlich erfüllt ist; doch versichert man, dass es die Bäcker dem Seine-Wasser zur Bereitung des Teiges vorziehen.

Es ist bekannt, welche günstige Wirkungen der Schnee auf den Feldern hervorbringt. Abgesehen von den Wärmeverhältnissen kann der Schnee, wenn sich die von mir gemachte Beobachtung am Schneewasser bestätigt, gewisse flüchtige Substanzen, welche die Erde ausgiebt, verdichten und zurückhalten. So sammelte ich im letzten März, unmittelbar nach seinem Falle, Schnee, welcher eine Terrasse bedeckte. Sechs und dreissig Stunden nachher nahm ich in einem an die Terrasse anstossenden Garten vorsichtig Schnee, welcher Pflanzenboden bedeckte. In dem erhaltenen Schneewasser fand ich Ammoniak:

		Im C.-Met.
Wässer des Schnees von der Terrasse	0,00178 Grm.	1,78 Grm.
„ „ „ aus dem Garten	0,01034 „	10,34 „

Es ist klar, dass die in dem Schnee des Gartens gefundene grosse Menge Ammoniak von Dämpfen herrührt, welche aus dem Boden kommen.

Die Methode, welche ich zur Bestimmung des in den Wässern enthaltenen Ammoniaks anwende, ist auch bei Untersuchung der in der Luft enthaltenen ammoniakalischen Dämpfe anwendbar; ich halte die Anwendung titrirter Flüssigkeiten für zweckmässiger als die von Platinchlorid.

XXXIII.

Ueber das Ammoniak in der Atmosphäre.

In einer frühern Untersuchung des Ammoniakgehalts der Atmosphäre in der Nähe von Caen (*Compt. rend. XXXIV, Juin*), während welcher fast unausgesetzt der Wind von der Stadt her wehte, fand Isidore Pierre für den Winter als Mittel mehr als 4½ Milligrm. Ammoniak auf den Cub.-Met. Luft, also ungefähr 3½ Milliontel des Gewichts der Luft.

Die Versuche dauerten 118 Tage innerhalb der Monate December 1851, Januar, Februar, März und April 1852 und erstreckten sich über 2720 Lit. Luft. Um die Fehlerquellen zu beseitigen, welche die Anwendung zu geringer Luftvolumina insbesondere veranlassen kann, stellte der Verf. neue Versuche an (*Compt. rend. XXXVI, 694*) und mit grössern Luftmengen. 4015 Lit. Luft wurden in 169 Tagen während 9 verschiedener Monate an verschiedenen Stunden des Tags gesammelt, vom 15. Mai 1852 bis 1. April 1853. Die an den verschiedenen Tagesstunden 1) von 5 Uhr Morgens bis 11 Uhr Mittags, 2) von 11 bis 5 Uhr Nachmittags, 3) von 5 bis 11 Uhr Abends und 4) von 11 Uhr Abends bis 5 Uhr Morgens, in jedem Monat gesammelten Luftmengen stellt Pierre in seiner Abhandlung in eine Tabelle zusammen.

Die interessanten Beobachtungen Barral's über die Regenwässer von Paris, in welchen er beträchtliche Mengen Ammoniak

oder Ammoniaksalze fand, bestimmten den Verf., die Regentage zu ähnlichen Versuchen zu benutzen. Für jeden der 9 Monate wird er in einer zweiten Tabelle zusammenstellen: 1) die Zahl der Tage, während welcher die Luftmengen gesammelt wurden, 2) die Zahl der Tage, an welchen Regen fiel oder Schnee und 3) der Tage ohne Regen, an denen es zum Theil feuchte Nebel gab.

Da die Richtung der Winde einen merklichen Einfluss auf die Resultate ausüben kann, insbesondere in der Nähe einer grossen Stadt, hat Pierre während des Sammelns der Luft 752 Beobachtungen der Windrichtungen gemacht. Diese Beobachtungen finden sich in seiner Abhandlung in einer 3. Tabelle zusammengestellt.

Der Apparat, welcher zu den Versuchen diente, ist in der frühern Abhandlung beschrieben, eben so die Methode der Bestimmung des Ammoniaks. Die Schnelligkeit der Lufteinsaugung stieg niemals über 3 Liter in der Stunde, sehr häufig war sie noch unter dieser Grenze. Die Bleiröhre, mittelst welcher die Luft eingesaugt wurde, erhob sich in den ältern Versuchen 3 Meter über den Boden, in den neuen jedoch 8,10 Meter.

Nach Abzug derjenigen Menge Ammoniak, welche in den angewendeten Reagentien gefunden worden war, ergaben sich *0,00262 Grm. Ammoniak für 4015 Lit. Luft, nahezu 65 Hundertel Milligrm. für 1 Cub.-Met. oder ungefähr ½ Milliontel des Gewichts der Luft.* Diese Menge des Ammoniaks ist nur der *siebente Theil* der Quantität, welche in den frühern Versuchen gefunden wurden. Es fragt sich, ob diese Differenz von einem verschiedenen Gehalt der Atmosphäre in der ersten und zweiten Periode herrührt, oder ob sie dem Umstande zugeschrieben werden muss, dass bei der letztern Untersuchung die Luft aus einer um 5,1 Met. grössern Höhe und von einem weniger geschützten Orte genommen war? Auf diese Frage lässt sich aber keine entscheidende Antwort geben.

Um die Schwankungen in dem Ammoniakgehalt der Luft zu erklären, sind noch zahlreiche Versuche erforderlich. Es müssen vergleichende Bestimmungen an demselben Orte, in verschiedenen Höhen, an benachbarten Orten in freier Luft und unter Bäumen, während deren Vegetation, in derselben Höhe, an ein und demselben Punkte in verschiedenen Jahreszeiten etc. angestellt werden.

XXXIV.
Ueber die Färbung der Manganoxydulsalze.

Von
Alexander Gorgeu.

(*Compt. rend. XXXVI*, 861.)

I. Theil.
Reinigung der Mangansalze.

Die Ursache der Färbung der Manganoxydulsalze ist noch nicht genau bestimmt worden. Man weiss nur, dass sie im Allgemeinen, krystallisirt ebenso wie gelöst, eine schwach rosenrothe Färbung zeigen; aber man glaubt, dass ihnen diese Färbung nicht eigenthümlich sei und dass sie im reinen Zustande farblos seien. Die Rosafärbung schreibt man dem Vorhandensein einer kleinen Menge Uebermangansäure oder eines Manganoxydsalzes zu, oder der Gegenwart eines Kobaltsalzes, oder endlich, welches die am meisten verbreitete Meinung ist, dem gleichzeitigen Einflusse dieser letzten beiden Ursachen.

Nach den von mir über diesen Gegenstand unternommenen Versuchen, glaube ich schliessen zu dürfen, dass die ***Manganoxydulsalze eine von den genannten drei Ursachen unabhängige rosenrothe Färbung besitzen.***

Die Gegenwart von Uebermangansäure ist, wie ich beobachtete, unannehmbar; die übermangansauren Salze werden durch Manganoxydulsalze mit Erzeugung von unlöslichem Hyperoxyd entfärbt.

Um die den Manganoxydulsalzen eigenthümliche Färbung zu beweisen, genügt es, anzuführen, dass man sie nach vollständiger Entfernung des Oxydes und des Kobalts noch rosenroth erhält.

Ich habe bewiesen, dass die Lösungen der Manganoxydsalze augenblicklich durch schweflige Säure, Schwefelwasserstoff und Schwefelmangan reducirt werden. Nach Zusatz dieser Reagentien, behält die Flüssigkeit ihre schwache Färbung; man kann diese demnach keiner anderen Ursache, als dem Kobalt zuschreiben.

Ich habe in meinen Untersuchungen die käuflichen krystallisirten Mangansalze, und vorzugsweise das schwefelsaure Salz benutzt; sie können kleine Mengen von Kupfer, Eisen, Kobalt und Nickel enthalten.

Das Verfahren, dessen ich mich zur Reinigung dieser Lösungen bediente, beruht auf einer Reaction des Schwefelmangans, welches diese vier Metalle aus ihren Lösungen vollständig fällt. Eine Lösung, welche nur $^1/_{200000}$ eines dieser Metalle enthält, bräunt eine bedeutende Quantität des Sulfürs beim Sieden sehr merklich.

Die Reinigung kann in der Kälte oder Wärme geschehen, kalt, indem man ungefähr eine Viertelstunde lang die unreine Lösung mit einer hinreichenden Menge von Schwefelmangan schüttelt, nachdem man das Gemenge mit Schwefelwasserstoff gesättigt hat, heiss, indem man das Gemenge der Lösung und des Niederschlags ohne Zusatz von Schwefelwasserstoff einige Minuten im Sieden erhält.

Zur Reinigung des schwefelsauren Manganoxyduls habe ich die Anwendung von reinem mit Schwefelwasserstoff gesättigten Schwefelbaryum vorgezogen, welches mir den doppelten Vortheil gewährte, dass man nicht nöthig hat die Lösung zu verdünnen und im Augenblicke der Fällung mit Schwefelwasserstoff zu sättigen. Ob man von dem Reagens eine hinreichende Menge angewendet hat, erkennt man daran, dass bei neuem Zusatz des Sulfürs ein rein fleischfarbiger Niederschlag entsteht. Durch Behandlung der Lösungen des schwefelsauren, salpetersauren, essigsauren und salzsauren Salzes auf diese Weise, habe ich bewiesen, dass die filtrirten Flüssigkeiten immer rosenroth waren und dass ihre Färbung nicht blässer wurde, wenn ich schweflige Säure längere Zeit einwirken liess, oder durch halbstündiges Sieden mit Schwefelmangan oder in der Kälte durch zwanzigtägige Berührung mit demselben Reagens.

Die Manganoxydullösungen behalten somit ihre rosenrothe Färbung, wie oft und wie lange man auch Schwefelmangan einwirken lassen mag. Wenn man annimmt, dass diese Färbung von einer fremden Ursache herrührt, so muss man sie, da die Manganoxydsalze durch die angewendeten Reagentien bei der Reinigung zersetzt werden, nothwendig dem Kobalt zuschreiben, und annehmen, dass das Schwefelmangan die Einwirkung auf

dasselbe verhindert. Es ist daher zu beweisen, dass kein Kobalt in der Lösung zurückbleibt.

Zu diesem Zwecke nehme ich an, dass die Ursache dieser Färbung eine gewisse Menge Kobalt sei, welche der Einwirkung des Sulfürs entging. Wenn man dieses Verhältniss bestimmt, indem man die Farbenintensitäten der Manganoxydul- und Kobaltlösungen vergleicht, so findet man, dass eine Lösung von schwefelsaurem Manganoxydul, mit der Hälfte ihres Gewichtes an Salz, nach ihrer vollständigen Reinigung eine wahrnehmbar rosenrothe Färbung zeigt von derselben Intensität wie eine Lösung von Chlorkobalt (CoCl, 6HO) mit 0,26 p. C. Salz. In einer solchen Lösung ist das Verhältniss des Kobalts zum Manganoxydul $^4/_{1000}$. Schwefelbaryum erzeugt in dieser Lösung einen Niederschlag von sehr reinem Fleischroth. Wenn man vor dem Zusatze des Reagens nur den 150sten Theil des Kobalts zusetzt, welches die Flüssigkeit enthalten soll, oder $^1/_{40000}$ vom Gewicht des Manganoxyduls, so erhält man in der Kälte sofort einen schwärzlichen Niederschlag. Die Resultate würden gewiss dieselben sein, wenn man Chlorür und salpetersaures Salz anwendete; wenn man annimmt, dass die Lösung schon eine gewisse Menge Kobalt enthält, so bliebe es unerklärlich, dass eine 150 Mal kleinere Menge dem Schwefelmangan eine ganz verschiedene Nüance mittheilt. Ebensowenig lässt sich annehmen, dass zwischen den Salzen des Manganoxyduls und denen des Kobalts bestimmte Verbindungen existirten, in welchen das Verhältniss beider Metalle unveränderlich sei von $^4/_{1000}$ bis wenigstens $^1/_{40000}$.

Ich glaube daher bewiesen zu haben, dass die drei Ursachen, welchen die Chemiker die Färbung der Manganoxydulsalze zugeschrieben haben, ungenügend sind, um in allen Fällen diese Färbung zu erklären; aus der Prüfung geht hervor, dass die *concentrirten Lösungen der Manganoxydulsalze rosenroth gefärbt sind.*

II. Theil.

Ueber die verschiedenen Färbungen der Manganoxydulsalze.

Einfache Salze. Das reine schwefelsaure, salpetersaure, essigsaure und salzsaure Manganoxydul, welche ich krystallisirt erhalten habe, zeigen immer eine Rosafärbung, selbst bei Gegenwart schwefliger Säure.

Doppelsalze. Den Angaben in den Lehrbüchern entgegen waren das krystallisirte schwefelsaure und salzsaure Manganoxydul-Ammoniak rosenroth; ich habe bewiesen, dass in diesen Verbindungen das färbende Vermögen des Manganoxyduls genau das nämliche war wie in den einfachen Salzen.

Unlösliche Salze.

Amorphe Salze. Die unlöslichen und amorphen, durch doppelte Zersetzung erhaltenen Manganoxydulsalze sind weiss, wie z. B. das schwefelsaure, weinsaure, oxalsaure, phosphorsaure, borsaure Salz. Ihre weisse Farbe ist die Folge ihrer Undurchsichtigkeit und ihrer ausserordentlich feinen Zertheilung; somit kann diese Thatsache kein Einwurf gegen die Rosafärbung der löslichen Salze sein. Es ist leicht zu zeigen, dass dies so sein muss. Die Eisen- und Manganoxydulsalze zeigen Färbungen, deren Intensitäten sehr ähnlich sind. Obwohl nun die Eisenlösungen im Minimum sehr deutlich gefärbt sind, so sind doch die amorphen Niederschläge derselben, die schwefligsauren, phosphorsauren, borsauren, weinsauren Salze, weiss. Man begreift somit, dass die entsprechenden Mangansalze eben so farblos sein können.

Krystallisirte Salze. Das krystallisirte schwefligsaure, weinsaure, phosphorsaure und das in der Kälte langsam abgeschiedene oxalsaure Salz sind sehr deutlich rosenroth gefärbt, selbst bei Gegenwart von schwefliger Säure.

Ich glaubte zeigen zu müssen, in wie weit die Verschiedenheit der Färbungen von Manganoxydulsalzen mit der Hypothese übereinstimmt, nach welcher die rosenrothe Färbung ihnen eigenthümlich ist, bevor ich eines scheinbar schwer zu beseitigenden Einwurfes gedächte, welchen man jener Annahme machen könnte, des Einwurfs nämlich: *Wie es nach dem vorstehenden Princip zu erklären sei, dass man farblose Manganoxydullösungen erhalten konnte?*

Völcker, welcher bis jetzt allein die Färbung der Manganoxydulsalze zu erklären suchte, sagt, dass er nach hinreichendem Zusatz von Schwefelammonium eine rosenrothe Lösung erhalten habe, welche mit diesem Reagens keinen schwarzen Niederschlag mehr gab, und dass *schweflige Säure sie vollständig* entfärbte. Diese letztere Thatsache ist unannehmbar,

es ist nicht möglich, dass der Schwefelwasserstoff, welcher sich im Augenblicke der Reaction entwickelt, oder das entstandene Sulfür selbst, irgend eine Spur von Manganoxydulsalz zurücklasse. Schweflige Säure hat niemals die Färbung der Lösungen, welche ich durch die Sulfüre gereinigt hatte, geschwächt. Völcker war der einzige, welcher, indem er sich eines guten Beweisverfahrens bediente, zu dem Schlusse kam, dass die reinen Manganoxydulsalze farblos sind; ich kann daher mit Recht vermuthen, dass man noch keine farblosen Manganoxydulsalzlösungen erhalten hat.

Wenn man aber annimmt, dass die farblosen Salze, welche man dargestellt hat, Verunreinigungen enthalten können, so ist es leicht zu erklären, warum sie weiss sind. Es giebt zwei Ursachen, welche der Aufmerksamkeit der Chemiker, die farblose Salze oder Lösungen dargestellt haben, entgehen konnten.

Die erste hängt von den Umständen ab, unter welchen man die gelösten oder krystallisirten Salze beobachtet. Wenn die Fläche, welche man durch die Flüssigkeit oder die Krystalle hindurch sieht, grün ist, statt weiss, so ist es leicht zu erklären, wie unter diesen Umständen rosenrothe Salze farblos aussehen konnten.

Die zweite Ursache, jedenfalls die wichtigste, hängt von der Natur der fremden, in dem Mangansalz enthaltenen Metalle ab. Ich habe gezeigt, und dieses Resultat lässt sich leicht beweisen, dass man concentrirte Lösungen von Manganoxydulsalzen durch Zusatz eines Kupfersalzes, Nickel- oder Eisenoxydulsalzes ganz entfärben kann.

Mittelst schwefelsaurem Nickel ist die Entfärbung vollständig, wenn die Menge des Nickels zum Mangan ungefähr $^{8}/_{1000}$ beträgt. Die Menge des hierzu erforderlichen schwefelsauren Eisenoxyduls ist ungefähr $^{40}/_{100}$, welches Resultat beweist, wie schwach die Färbung der Eisenoxydulsalze ist. Mittelst schwefelsaurem Kupfer wird die grösste Entfärbung bewirkt, wenn die Menge des Kupfers zum Mangan gleich ist $^{1}/_{100}$. Diese Lösung zeigt in Masse nur eine schwach violette Färbung.

Da auch Nickel in den Manganoxydulsalzen vorkommt, so ist es möglich, dass man farblose Salze erhalten konnte.

Diese Umstände nun lassen mich annehmen, dass die farblos erhaltenen Manganoxydulsalze unrein sind.

Aus dem Angeführten geht also hervor:

1) Dass die löslichen Manganoxydulsalze krystallisirt oder in Lösungen rosenroth sind;

2) dass die farblosen Lösungen derselben unrein sind;

3) dass die unlöslichen Salze, welche im amorphen Zustande weiss sind, im Allgemeinen im krystallinischen Zustande rosenroth erhalten werden können.

XXXV.
Ueber die isomerischen Modificationen des Schwefelantimons.

Von

H. Rose.

(Ber. d. Berl. Akad.)

Fuchs hat angegeben, dass durch schnelles Erkalten des geschmolzenen krystallisirten schwarzen Schwefelantimons man eine amorphe Modification desselben von röthlich braunem Pulver erhalte.

Es gelingt nicht immer, dieselbe von den Eigenschaften darzustellen, die ihr zukommen. Häufiger erhält man Mengungen von beiden Modificationen, deren Körner auf unglasirtem weissen Porcellan theils einen rothbraunen, theils einen schwarzen Strich geben.

Das rothe Schwefelantimon hat ein niedrigeres specifisches Gewicht als das schwarze; es ist bei der mikroskopischen Untersuchung vollkommen amorph; es ist härter als die krystallisirte schwarze Modification und kann nicht nur dieselbe, sondern selbst Kalkspath schwach ritzen. Es ist ferner ein Nichtleiter der Elektricität, während das schwarze Schwefelantimon ein Leiter ist.

Die rothe Modification des Schwefelantimons kann sehr leicht wieder in die schwarze verwandelt werden.

Es gelingt dies schon durch eine geringe Temperatur-Erhöhung, welche lange nicht bis zum Schmelzen zu gehen braucht,

und die ziemlich genau die von 200° C. sein muss. Das Pulver wird dadurch schwarz, unter dem Mikroskop krystallinisch, ein Leiter der Elektricität und erhält wiederum die höhere Dichtigkeit, welche dem Antimonglanz eigenthümlich ist. Der Uebergang in die schwarze Modification erfolgt auch durch den Einfluss von Säuren, namentlich von Chlorwasserstoffsäure, welche schon in der Kälte, schneller aber durchs Erhitzen diese Veränderung bewirkt. Concentrirte Schwefelsäure äussert nicht eine ähnliche Wirkung. Kocht man das rothe Pulver mit sehr verdünnter Chlorwasserstoffsäure, so wird es um so schneller schwarz, je weniger verdünnt dieselbe ist. Immer wird dabei ein gewisser Theil des Schwefelantimons aufgelöst. Säuren, welche auch durch langes Kochen nicht einen geringen Theil des Schwefelantimons zersetzen und auflösen können, können auch nicht die rothe Modification des Schwefelantimons in die schwarze verwandeln. Von dieser Art sind Weinsteinsäure oder Weinstein und Wasser. Verdünnte Schwefelsäure hingegen bewirkt durch sehr langes Kochen diese Umänderung, doch ungleich schwieriger und unvollkommner als verdünnte Chlorwasserstoffsäure.

Das oranienrothe Schwefelantimon, welches man vermittelst Schwefelwasserstoff aus Antimonoxydlösungen erhält, enthält, wie man weiss, sonderbarer Weise eine sehr kleine Menge von Wasser. Dieses entweicht noch nicht durch eine Erhitzung von 190°, bei welcher dieses Schwefelantimon noch seine Farbe behält. Aber bei 200° verliert es das Wasser, wird schwarz, erscheint dann bei der mikroskopischen Untersuchung krystallinisch, und ist ein Leiter der Elektricität geworden, während es vor dem Erhitzen amorph und ein Nichtleiter der Elektricität ist. Auch durch den Einfluss von Säuren, namentlich von Chlorwasserstoffsäure geht dieses rothe Schwefelantimon in die schwarze Modification über, nur etwas schwieriger als das durch schnelles Abkühlen des geschmolzenen schwarzen Schwefelantimons erhaltene rothe Schwefelantimon. Es gelingt diese Umwandlung aber nicht durch Weinstein und Weinsäure, selbst wenn man es mit Auflösungen derselben lange kocht. Das spec. Gewicht des durch Schwefelwasserstoff erhaltenen Schwefelmetalls ist um etwas grösser, als das des andern rothen Schwefelantimons.

XXXVI.

Ueber die Holzkohlen.

II. Abhandlung von

Violette *).

(*Compt. rend. XXXVI*, 850.)

Das Resumé dieser Abhandlung ist folgendes.

1. Die Hölzer gaben bei ein und derselben Temperatur verkohlt, nicht dieselbe Menge Kohle; die Ausbeute an Kohle, welche bei 72 Holzarten zwischen 30—54 p. C. wechselte, ist je nach der Natur des Holzes verschieden.

2. Die Kohlen aller bei derselben Temperatur verkohlten Hölzer haben nicht gleiche Elementarzusammensetzung; die Menge des Kohlenstoffs variirte um 15 p. C. bei der Analyse von 72 Holzarten. Die Zusammensetzung der Kohlen verändert sich somit nicht nur mit der Temperatur der Verkohlung, wie früher gezeigt worden ist, sondern auch mit der Natur des Holzes.

3. In demselben Baume (Kirschbaum) sind die constituirenden Substanzen ungleichmässig vertheilt: das Laub und die Wurzelfasern haben dieselbe Zusammensetzung; sie enthalten 5 p. C. Kohlenstoff weniger als das Holz des Stammes: die Rinden der kleinsten Zweige und der kleinsten Wurzeln haben gleiche Zusammensetzung; sie enthalten 5 p. C. Kohlenstoff mehr als die Rinde des Stammes. Das Holz selbst hat im Stamme, in den Aesten und Wurzeln dieselbe Zusammensetzung. Das Laub enthält 33 p. C. Wasser mehr, als das Holz des Stammes. Die mineralischen Substanzen sind im Baume sehr ungleichmässig vertheilt. Die Aschenmenge des Stammholzes 1 gesetzt, ist die des Laubes 25, die der Wurzelfaser 16, die der Rinde der Aeste 11, der Rinde des Stammes 9, der Rinde der Wurzel 5.

4. Feuchter Luft ausgesetzt absorbiren die Kohlen Wassermengen, welche sich mit der Temperatur der Verkohlung ändern

---

*) Vergl. d. Journ. LIV, 313.

und in dem Maasse abnehmen, als diese Temperatur wächst. Ich nenne *Kohle* alles Holz, welches irgend einem Hitzegrade unterworfen worden ist. Die bei so wachsenden Temperaturen dargestellten Kohlen: bei 150°, 250°, 350°, 430°, 1500°, hatten abnehmende Wassermengen absorbirt; 21 p. C., 7 p. C., 6 p. C., 4 p. C., 2 p. C. Gepulverte Kohlen absorbiren ungefähr zweimal mehr Wasser als dieselben Kohlen in Stücken.

5. Die Wärmeleitungsfähigkeit der Kohlen nimmt mit der Temperatur der Verkohlung zu; anfangs unbedeutend und wenig veränderlich in Kohlen, die zwischen 150 und 300° dargestellt sind, wächst sie rasch in den bei höherer Temperatur bereiteten, und erreicht einen Werth gleich $^2/_3$ von der des Eisens.

6. Die Leitungsfähigkeit der Kohlen für Electricität wächst mit der Temperatur ihrer Verkohlung; die bei 1500° dargestellte Kohle leitet die Electricität viel besser, als die Gaskohle und ist zur elektrischen Beleuchtung vollkommen tauglich.

7. Die Dichtigkeit aller in Pulver verwandelten Hölzer ist dieselbe und grösser als die des Wassers; sie ist, die des Wassers = 1000 ungefähr 1520. Selbst Kork ist schwerer als Wasser. Die in den Werken angegebene Dichte der Hölzer ist nur scheinbar und scheint vielmehr der Ausdruck ihrer Porosität zu sein.

Die Dichte der Kohlen verändert sich mit der Temperatur der Verkohlung; sie ist grösser als die des Wassers; sie fällt von 1507 auf 1402 in den Kohlen, welche zwischen 150—270° bereitet sind; sie wächst von 1402 auf 1500 in den bei 270— bis 350° dargestellten; sie nimmt noch zu in denen von 350—1500° und ihr Maximum ist, Wasser = 1000, 2002.

8. Die Kohlen, wenn sie angezündet worden sind, erhalten sich kürzere oder längere Zeit glühend, je nach der Temperatur bei ihrer Verkohlung; die bei 260° dargestellte brennt am leichtesten und am längsten; die von 1000—1500° dargestellten widerstehen jeder Verbrennung und können selbst nicht angezündet werden.

9. Die Kohlen entzünden sich, der Hitze ausgesetzt, freiwillig an der Luft bei veränderlichen Temperaturen. Die entzündlichste unter den Holzkohlen entzündet sich bei 300° selbst,

es ist die des Weidenschwamms. Die Kohlen aller anderen Hölzer, bei constanter Temperatur von 300° bereitet, entzünden sich zwischen 360 und 380° von selbst, je nach der Natur des Holzes, von welcher sie herrühren, die leichtern Hölzer brennen leichter als die schwereren.

10. Die Kohlen desselben Holzes bei steigenden Temperaturen dargestellt, entzünden sich bei sehr ungleichen Temperaturen freiwillig an der Luft und diese nehmen mit der Temperatur der Verkohlung zu. Zwischen 260 und 280° brennen sie bei 340—360°; die von 290—350° brennen zwischen 360—370°; die von 432° brennen bei ungefähr 400°; die bei 1000—1500° dargestellten brennen bei 600—800°; die endlich in Platinschmelzhitze dargestellte entzündet sich nur bei ungefähr 1250°, dem Schmelzpunkte des Kupfers.

11. Mit Schwefel gemengt entzünden sich die Kohlen freiwillig an der Luft, bei viel niederer Temperatur als der, welche sie allein zur Entzündung verlangen. Das Gemenge von Schwefel und bei 150—400° dargestellter Kohle entzündet sich bei 250° und verbrennt vollständig, aber das Gemenge von Schwefel und Kohle, die bei 1000—1500° dargestellt ist, bis 250° erhitzt, zeigt nur Verbrennung des Schwefels, während die Kohle unverändert bleibt.

12. Die Kohlen zersetzen den Salpeter bei einer Temperatur, welche sich mit der der Verkohlung verändert: die von 150—432° dargestellten, zersetzen das Salz bei 400°; die bei 1000—1500° bereiteten, zersetzen es nur in der Rothglühhitze.

13. Der Schwefel zersetzt den Salpeter bei höherer Temperatur als die, welche die Kohle fordert; diese Zersetzung erfolgt bei ungefähr 432°.

14. Der Schwefel entzündet sich an der Luft bei 250°; es war unmöglich, ihn bei 150° zum Brennen zu bringen, wie in den Lehrbüchern der Chemie angegeben ist.

Die thermometrische Bestimmung der Entzündlichkeit der Elemente des Pulvers erlaubt einige bei ihrer Verbrennung zu beobachtende Phänomene zu erklären. Die Verbrennung des Pulvers erfolgt bei 250°, weil der Schwefel, welcher bei dieser Hitze zu brennen beginnt, die Temperatur der Kohle bis zu dem zur Verbindung derselben mit dem Salpeter nothwendigen Grade

erhöht. Die folgenden auf die Verbrennung des Pulvers bezüglichen Beobachtungen bestätigen diese Erklärung.

15. Die Verbrennlichkeit der Pulversorten verändert sich mit ihrer Zusammensetzung und der Grösse der Körner. Das gekörnte Pulver ist weniger entzündlich als der Pulverstaub. Das gekörnte Pulver entzündet sich zwischen 270 und 320°; während der Staub aller Pulversorten zwischen 265 und 270° verbrennt.

16. Die jetzt ziemlich bestimmte Kenntniss von den Schwankungen in den constituirenden Substanzen der Holzkohlen mit der Temperatur der Verkohlung, erlaubt die Zusammensetzung des Pulvers mit Vortheil zu verändern. Jagdpulversorten, welche versuchsweise mit, von den jetzt sehr abweichenden, aber auf die wirkliche Zusammensetzung der Kohlen berechneten Verhältnissen dargestellt worden waren, haben grössere Schussweiten ergeben, als die gewöhnlichen und beweisen die Nothwendigkeit einer Revision der Pulvervorschriften, bei denen man die wirkliche Zusammensetzung der Kohle berücksichtigt.

XXXVII.

Ueber den Werth der Getreidesorten.

Von

Jules Reiset.

(*Compt. rend. XXXVI,* 872.)

I. Theil.

Versuche mit Weizen.

Man nimmt im Allgemeinen an, dass sich das Gewicht eines Hectoliters einer Getreideart mit der Qualität dieses Korns selbst verändert; so sucht der Käufer auf den Märkten immer einen schweren Weizen, einen schweren Hafer.

Wenn der Verkauf nach dem Maasse geschieht, so ist klar,

dass dem grössten Gewicht des Getreides der Vorzug gegeben werden muss; wird nach Gewicht verkauft, so scheint der Käufer die Qualität des Korns selbst voraus zu beurtheilen, indem er die Schwere desselben Korns im Verhältniss zu seinem Volumen berücksichtigt. Der Gegenstand dieser Arbeit ist, zu bestimmen, ob das schwerste Korn auch einen höheren Nahrungswerth hat?

Dieser erste Theil umfasst die Versuche mit Weizen; Reiset ist damit beschäftigt, die Untersuchung anderer Getreidearten zu vervollständigen.

Der Verf. ist zu folgenden allgemeinen Schlüssen gekommen:

Allgemeine Schlüsse.

Das Gewicht eines bestimmten Volumens Weizen hängt ab von der beim Messen befolgten Methode, von der wirklichen Dichte der Körner, ihrer Form, endlich von ihrem Wassergehalt.

Die wirkliche Dichte der Körner, welche mittelst eines Volumenometers nach Regnault bestimmt wurde, entspricht im Allgemeinen nicht ihrem scheinbaren Gewicht; man kann finden, dass die höchste Dichtigkeit einer der kleinern Zahlen für das scheinbare Gewicht eines Liters entspricht.

Die grössten Schwankungen, welche das scheinbare Gewicht der Weizenarten erleiden kann, müssen ausschliesslich der Form des Kornes selbst zugeschrieben werden; der schwerste Weizen wird auch die grösste Homogenität der Form zeigen, vermöge welcher die Körner sich gleichmässiger und in grösserer Menge im Maasse zusammenlegen.

Die Menge des Wassers variirt in den untersuchten Weizensorten von 12—19 p. C. als den äussersten Grenzwerthen; jede Weizenart scheint eine normale Menge Wasser aufzunehmen, welches sie mit einer gewissen Affinität unter den gewöhnlichen atmosphärischen Zuständen zurückhält. Durch fractionirte Austrocknung erleidet das Korn eine merkliche Zusammenziehung; seine Dichte wächst, aber das scheinbare Gewicht des Liters vermindert sich.

Indem das Korn Wasser absorbirt, schwillt es auf, die Dichte und das scheinbare Gewicht des Liters vermindern sich; das durch Wasserabsorption aufgequollene Korn erlangt sein

erstes Volumen durch Austrocknung nicht wieder; sein scheinbares Gewicht und seine Dichte werden und bleiben sehr gering.

Die Menge des Klebers schwankt zwischen 10,68 bis 17,93 p. C. Es existirt keine Beziehung zwischen dem scheinbaren Gewicht der verschiedenen untersuchten Weizensorten und ihrem Reichthum an stickstoffhaltiger Substanz.

Die Menge des Klebers scheint im Allgemeinen mit der Dichte der Weizensorten zuzunehmen.

Die harten und glänzenden Weizenarten zeigen die grössten Dichtigkeiten und enthalten mehr Kleber als die weichen.

Die untersuchten Weizensorten gaben 1,77 bis 2,25 p. C. Asche; man findet im Allgemeinen in ein und derselben Weizenart mit der grössten Menge Asche, Reichthum an Kleber und die grösste Dichte verbunden.

Geht man bei Bestimmung des Preises der Weizensorten von ihrem Reichthum an Kleber aus, so würde man 25 Francs oder 15,37 Fr. für 100 Kilogrm. eines Weizens bezahlen, je nachdem er wie der Grannenweizen (*blé Hérisson*) 15,51 Kleber, oder wie der engl. Weizen 9,54 enthielte.

Wählt man zu seinem Brote einen an Kleber mehr oder weniger reichen Weizen, so kann der Consument, welcher täglich ungefähr 1250 Grm. Brot verbraucht, seine tägliche Ration um eine Quantität stickstoffhaltiger Substanz vermehren, welche 250 Grm. Rindfleisch entspricht.

Unter den Bedingungen, welche jetzt den commerciellen Verträgen zur Basis dienen, würde der Erzeuger kein Interesse daran haben, dem Consumenten stickstoffreichern Weizen zu liefern; diese Varietäten des Weizens, gewöhnlich härter und glänzender, erschöpfen den Boden bedeutend und werden fast immer auf den Märkten verschmäht, weil sie ein weniger weisses Mehl liefern, als der weisse Weizen mit weicher Schale.

Die Analyse des in verschiedenen Zuständen der Reife geernteten Weizens zeigt, dass die Menge des Wassers in dem Korn sich in dem Maasse vermindert, als die Reife zunimmt.

Es giebt auch eine gewisse Veränderlichkeit in dem Klebergehalt dieses Weizens. Diese Schwankungen sind jedoch we-

niger wichtig und scheinen keinen bestimmten Gang zu befolgen.

In ein und demselben Weizen enthalten die vollkommen entwickelten Körner mehr Wasser und weniger Kleber als die magern.

Da das Gewicht eines Hectoliters Weizen nur sehr schwache Andeutungen über die Qualität des Kornes giebt, so bietet der Verkauf nach dem Volumen nur Nachtheile.

Die Regierung würde, indem sie den Verkauf nach Gewicht auf einer gleichmässigen Grundlage einführte, sich um die Agricultur ein wahres Verdienst erwerben, indem sie die Verwirrung beseitigte, welche durch Anwendung eines gemischten Systems gegenwärtig auf den Märkten existirt.

Die folgenden Tabellen enthalten sämmtliche Beobachtungen und Analysen.

Tabelle I.

Name des Weizens.	Normal-Weizen.			100 trocknen Weizens enthalten		Kleber oder Albumin.	
	Dichte	Scheinbares Gewicht eines Liters.	Wasser bei 100°.	Asche.	Stickstoff.		
		Grm.					
Petagnelle noir (Poulard) halbweich	1,290	739,6	14,10	2,14	1,71	10,68	Geerntet z. Varrières (Vilmorin)
Weisser, weicher, engl. Weizen	1,347	767,4	14,47	1,88	1,88	11,75	Geerntet von Crespel (Strasse von Calais)
Weizen, geerntet z. Ecorche-boeuf 1850	1,350	748,8	15,90	1,89	2,03	12,68	Schlechte Ernte
Weizen von Charmeise	1,350	774,2	14,97	2,10	1,87	11,68	Eingesandt v. Hr. Mafingié
Engl. Weizen (im 3ten Jahre nach der Einfuhr)	1,358	791,6	15,04	1,92	1,97	12,31	Geerntet zu Avrigny (Picardie)
Barker's Weizen, 1851 eingeführt	1,371	793,0	16,51	1,86	1,83	11,43	Gesäet zu Ecorche-boeuf 1851
Weisser russ. Weizen, in Neufchatel geerntet	1,378	816,0	15,00	1,97	2,03	12,68	Eingesandt v. Hr. Mabire
Herisson-Weizen (Sommer-W., halb-weich). 1851	1,380	795,6	13,48	2,19	2,87	17,93	Geerntet zu Bouyères bei Arpajon
Richelle von Neapel, weisser Sommerweizen, 1851	1,381	801,1	14,13	2,11	2,23	13,93	Geerntet zu Volterand (Seine-et-Oise)
Victoria-Weizen, Sommerfrucht	1,381	745,4	15,49	2,02	2,45	15,31	Aus der Umgegend von Pontoise
Spalding-W., in Ecorche-boeuf gebaut 1851	1,382	782,3	14,69	2,03	1,98	12,37	Untere Seine

Name des Weizens.	Normal-Weizen.			100 *trocknen Weizens* enthalten		Kleber oder Albumin.	
	Dichte.	Scheinbares Gewicht eines Liters.	Wasser bei 100°.	Asche.	Stickstoff.		
		Grm.					
Victoria-W., geerntet zu Ecorcheboeuf 1851	1,384	784,5	13,27	1,92	1,89	11,81	Untere Seine
Xeres-W. (sehr hart)	1,384	803,6	13,60	1,91	1,94	12,12	Geerntet zu Bruyères bei Arpajon
Rother russ. Weizen, (7 Jahre nach der Einfuhr)	1,385	795,0	13,65	1,77	1,93	12,06	Geerntet zu Neufchatel (Untere Seine)
Weizen aus der Umgegend von Pont-Levoy	1,388	775,0	12,81	1,61	2,00	12,50	Eingesandt v. Herrn Malingié
Weizen von Sicilien, Sommerfrucht, hart, 1851	1,390	803,0	14,25	2,11	2,20	13,75	Geerntet z. Varrières (Vilmorin)
Nouette oder Riesen-Weizen von St. Helena	1,391	799,8	13,11	1,98	2,09	13,05	Geerntet zu Bruyères
Richelle-W. von Grignon (weich)	1,396	805,8	14,11	1,87	1,99	12,44	
Albert-Weizen (aus England eingeführt 1851)	1,398	815,3	16,11	2,13	2,15	13,43	Gesäet zu Ecorcheboeuf 1851
Polnischer Weizen (sehr hart)	1,407	746,2	12,20	2,18	2,61	16,31	Geernt. z. Varrières (Seine-et-Oise)

Tabelle II.

Analysen von in verschiedenen Zuständen der Reife geerntetem Weizen.	Wasser auf 100 des normalen Weizens.	100 des getrockneten Weizens enthalten Stickstoff			Kleber
		Gefunden.		Mittel.	Berechnet.
		1	2		
Versuch No. I.					
Probe No. 1, geschnitten den 24. Juli 1852. Körner sehr teigartig	16,7	2,27	2,16	2,21	13,81
Probe No. 2, geschnitten den 29. Juli 1852. Körner im Beginn der Mehlbildung	16,4	2,33	2,29	2,31	14,43
Probe No. 3, geschnitten den 6. Aug. 1852. Vollständig feste Körner	16,2	2,23	2,23	2,23	13,93
Versuch No. II.					
Probe No. 1, geschnitten den 15. Juli 1852. Körner teigartig	17,41	2,13	2,15	2,14	13,34
Probe No. 2, geschnitten den 21. Juli 1852. Schon ziemlich ausgebildete Körner	16,94	2,04	2,05	2,04	12,74
Probe No. 3, geschnitten bei vollkommener Reife	16,54	2,32	2,32	2,32	14,50

Tabelle III.

Analyse ausgesuchter Körner derselben Varietät des Weizens.	Wasser auf 100 des normalen Weizens.	100 getrockneter Weizen enthalten: Stickstoff			Kleber berechnet.	Asche.
		Gefunden 1	Gefunden 2	Mittel.		
Spalding-Weizen, magre Körner von der Ernte 1852	17,9	2,48	2,48	2,48	15,50	2,25
Spalding-Weizen, grosse Körner von der Ernte 1852	19,1	2,33	2,34	2,33	14,56	2,21
Victoria-Weizen, magre Körner von der Ernte 1852	16,8	2,43	2,45	2,44	15,25	2,18
Victoria-Weizen, grosse Körner von der Ernte 1852	17,58	2,05	2,11	2,08	13,00	1,97
Albert-Weizen, magre Körner, Ernte 1852	18,34	2,57	2,62	2,59	15,62	2,11
Albert-Weizen, grosse Körner, Ernte 1852	18,70	2,36	2,35	2,35	14,68	2,08

XXXVIII.

Ueber einen neuen gelben Farbstoff in der Faulbaum-Wurzelrinde (*Rhamnus Frangula*).

Von

Prof. Dr. **L. A. Buchner.**

(A. d. gel. Anzeig. d. k. bayr. Akad. d. Wissensch.)

Bei der Besichtigung der im pharmagkognostischen Cabinet unserer Universität längere Zeit aufbewahrten Wurzelrinde genannten Baumes habe ich die Beobachtung gemacht, dass das anfangs weisse Papier, worin diese Rinde eingewickelt war, nach einiger Zeit eine deutlich gelbe Farbe angenommen hatte. Als ich der Ursache dieser Veränderung nachforschte, bemerkte ich, dass die innere Fläche der genannten Rinde mit einer Menge prächtiger goldgelber und seidenartig glänzender Kryställchen, die man besonders gut mit dem Vergrösserungsglase wahrnehmen konnte, und welche auf frisch getrockneter Rinde fehlen, bedeckt war.

Diese Kryställchen rühren, wie ich mich durch Versuche überzeugt habe, von einem in der Wurzelrinde vorhandenen flüchtigen Farbstoff her, welcher, schon bei gewöhnlicher Temperatur sich zum Theil verflüchtigend, mit der Zeit heraussublimirt und auf der Oberfläche der Rinde zu den beobachteten Kryställchen sich verdichtet.

Dieser schöne gelbe Farbstoff, der mir eigenthümlich zu sein scheint, und den ich deshalb *Rhamnoxanthin* nennen will, kann auch aus der Wurzelrinde entweder durch unmittelbare Ausziehung derselben mit Aether oder durch vorhergehende Digestion mit Alkohol, Verdampfen des alkoholischen Auszuges und darauffolgende öftere Behandlung des alkoholischen Extractes mit Aether erhalten werden. Beim Verdunsten des Aethers bleibt er mit einem fetten Körper und, wie es scheint, auch mit einer harzigen Substanz gemengt, als körnige bräunlich-gelbe Anhäufungen zurück und kann von seinen Beimengungen durch Pressen

der noch feuchten Masse zwischen Fliesspapier, wiederholtes Auflösen in Aether etc. zum Theil befreit werden. Indessen scheint es auf diese Weise kaum möglich zu sein, ihn im völlig reinen Zustand zu erhalten. Besser ist es, dazu seine Flüchtigkeit zu benutzen und das alkoholisch-ätherische Extract in einem Apparat, den Mohr zur Bereitung der Benzoësäure vorgeschlagen hat, einer Sublimation zu unterwerfen, wobei er sich innerhalb der Papiertute als stark glänzendes hellgelbes krystallinisches Sublimat anlegt und dabei das ganze Papier gelb färbt. Allein auch dadurch konnte ich bisher nur eine geringe Menge des reinen Farbstoffes erhalten, weshalb ich vor der Hand auf das nähere Studium desselben Verzicht leisten musste.

Ausser den schon erwähnten Eigenschaften des Rhamnoxanthins habe ich bisher noch folgende daran wahrnehmen können:

Es ist geschmacklos und stickstofffrei. Beim Erhitzen in einer Röhre wird es unter theilweiser Verkohlung in einen gelben Dampf verwandelt, der sich beim Erkalten zu Kryställchen und mitunter auch zu ölartigen, erst nach und nach krystallinisch erstarrenden Tröpfchen verdichtet. Dass dieses Sublimat kein Pyroprodukt, sondern der unveränderte Farbstoff ist, wird durch die Thatsache bewiesen, dass derselbe schon bei gewöhnlicher Temperatur ein Bestreben hat, sich zu verflüchtigen und in Kryställchen zu sublimiren.

Das Rhamnoxanthin ist, wie die meisten gelben Pflanzenfarben, am Licht veränderlich; damit gefärbtes Papier etc. wird am Sonnenlichte sehr schnell gebleicht.

Vom Wasser wird das reine Rhamnoxanthin nur sehr wenig gelöst; die heiss bereitete Lösung ist nur schwach gelblich gefärbt und trübt sich beim Erkalten unter Ausscheidung des grössten Theiles des aufgelösten Rhamnoxanthins. Seine Auflöslichkeit wird aber, wie dies bei vielen andern, an und für sich schwer löslichen Körpern der Fall ist, durch andere in der Rinde vorhandene Stoffe begünstigt, so dass dieser Farbstoff in einem wässrigen Auszug der Rinde in nicht unbedeutender Menge angetroffen wird. In Alkohol und auch in Aether ist das Rhamnoxanthin schon bei gewöhnlicher Temperatur und noch mehr in der Wärme leicht löslich.

Vom Ammoniak und den fixen Alkalien wird das Rhamnoxanthin mit prächtiger purpurrother Farbe aufgelöst, welche Eigenschaft es mit einigen anderen gelben Farbstoffen und namentlich mit der *Chrysophansäure* (dem gelben Farbstoff der Rhabarber und der Wandflechte) theilt, wovon es aber in mehrfacher Beziehung verschieden ist. So unterscheidet es sich von der Chrysophansäure unter Anderem durch seine grössere Flüchtigkeit und viel grössere Löslichkeit in Alkohol und Aether. Beim Sättigen der alkalischen Lösung mit einer Säure wird das Rhamnoxanthin wieder mit hellgelber Farbe ausgeschieden.

Concentrirte Schwefelsäure löst dasselbe ebenfalls, wie die Chrysophansäure, mit schöner purpurrother bis blutrother Farbe auf; wird diese Lösung mit Wasser verdünnt, so scheidet sich daraus ein hellgelber, in Alkalien mit Purpurfarbe löslicher Niederschlag aus, von dem ich aber noch nicht bestimmt weiss, ob er aus unverändertem Rhamnoxanthin besteht.

Das Rhamnoxanthin scheint unter mir noch nicht näher bekannten Umständen in einen anderen ebenfalls flüchtigen Farbstoff modificirt zu werden, der, anstatt in rein gelben, in morgenrothen, dem Alizarin nicht unähnlichen lockeren federartigen Kryställchen sublimirt, sich aber sonst wie das Rhamnoxanthin verhält.

Das Rhamnoxanthin kommt übrigens nicht bloss in der Wurzelrinde, sondern auch, obwohl in geringerer Menge, in der Stammesrinde und im Samen von *Rhamnus Frangula* vor; auch in der Rinde und im Samen von *Rhamnus catharticus* habe ich ein wenig davon aufgefunden. Aber die zum Gelbfärben benutzten unreifen Beeren der letzteren Pflanze und diejenigen von *Rhamnus infectorius*, die sogenannten Gelbbeeren oder Avignonkörner, enthalten kein Rhamnoxanthin, sondern die ersteren das *Rhamnin* Fleury's, welches blassgelb ist, sich in Aether nicht löst und von Alkalien nicht mit purpurrother, sondern mit rein gelber Farbe gelöst wird, und die letzteren, je nach ihrer Reife, einen oder zwei gelbe Farbstoffe (*Chrysorhamnin* und *Xantherhamnin* nach Kane), welche durch Alkalien nur etwas dunkler, aber nicht purpurroth gefärbt werden.

Ich werde trachten, eine grössere Menge Rhamnoxanthin zum Zwecke einer näheren Untersuchung desselben darzustellen, deren Resultate ich in nicht zu langer Zeit der k. Akademie vorlegen zu können hoffe.

XXXIX.
Ueber die Identität des Mesoliths von Hauenstein mit dem Thomsonit (Comptonit).

Von

Rammelsberg.

(A. d. Ber. d. Berl. Akademie.)

Jedem Mineralogen ist der Zeolith aus dem Phonolith von Hauenstein in Böhmen bekannt. J. v. Freyssmuth hat denselben vor länger als dreissig Jahren analysirt, und ihn den von Fuchs und Gehlen untersuchten Mesolithen zugezählt*). Er erhielt:

Kieselsäure	44,562
Thonerde	27,562
Kalkerde	7,087
Natron	7,688
Wasser	14,125
	101,024

Berzelius gab in Folge dessen dem Mineral die Formel

$$\left\{\left.\begin{matrix}\frac{1}{2}\,\dot{C}a \\ \frac{1}{2}\,\dot{N}a\end{matrix}\right\}\dddot{S}i + \overline{\overline{A}l}\dddot{S}i\right\} + 3\,\dot{H}.$$

Nachdem nun aber durch die Untersuchung von G. Rose festgestellt war**), dass der Scolecit und Natrolith, welche man in der Gattung *Mesotyp* zusammengefasst hatte, zwei ganz verschiedene Mineralien sind, für deren ersteren der Name *Scolecit* beibehalten, während der letztere als *Mesotyp* bezeichnet wurde, dass jener zwei- und eingliedrig und stark elektrisch, dieser zweigliedrig und unelektrisch ist, liess sich auch die chemische Zusammensetzung beider Mineralien besser vergleichen. Zahlreiche Untersuchungen haben gelehrt, dass der Scolecit eine Verbindung von 1 At. Thonerde-Kalk-Silikat mit 3 At. Wasser $= (\dot{C}a\dddot{S}i + \overline{\overline{A}l}\dddot{S}i) + 3\dot{H}$, der Mesotyp aber die Natron-Ver-

*) Schweigg. Journ. XXV, 425.

**) Poggend. Ann. LIX, 368.

bindung mit nur 2 At. Wasser $= (\dot{Na}\,\dddot{Si} + \dddot{Al}\,\dddot{Si}) + 2\dot{H}$ ist. Indessen findet man fast nie einen Scolecit ohne Natron und einen Mesotyp ohne Kalk. Solche isomorphe Mischungen sind die *Mesolithe* von Fuchs und Gehlen, welche demnach entweder natronhaltige Scolecite oder kalkhaltige Mesotype sind, und deren Form und elektrisches Verhalten dadurch ganz verschieden ist.

W. Haidinger hat zuerst die Behauptung ausgesprochen*), dass der Mesolith von Hauenstein gar kein Mesolith sondern Comptonit sei, und demnächst hat Zippe beide unter dem Namen des paritomen Kuphonspaths zusammengefasst.

Dieser Annahme stellt sich aber, wie schon G. Rose hervorgehoben hat, die unvereinbare chemische Zusammensetzung beider Mineralien entgegen, ein Umstand, der mich zu der vorliegenden Untersuchung veranlasste, um so mehr, als es wohl sein konnte, dass das von Freyssmuth chemisch, und das von Haidinger mineralogisch geprüfte Mineral von Hauenstein verschiedene Substanzen gewesen wären.

Zu diesem Zwecke habe ich sowohl verschiedene Abänderungen des Hauensteiner Mesoliths als auch den Comptonit vom Seeberg bei Kaden in Böhmen und den Thomsonit aus Schottland von neuem untersucht.

Manche Abänderungen des Hauensteiner Minerals zeigen, wenn sie sich in Drusenräumen des Phonoliths frei ausbilden konnten, auf der Oberfläche der concentrisch-strahligen Massen deutlich krystallinische Bildung und grössere Durchscheinenheit als im Innern der Masse. Man bemerkt fast rechtwinklige Prismen mit einer Endfläche oder einer sehr stumpfen Zuschärfung, und das Ganze hat vollkommen das Ansehen des oberen Theils einer Gruppe kleiner gedrängt stehender Comptonitkrystalle.

Da möglicherweise der strahlige weisse Theil der wahre Mesolith sein konnte, welcher mit einer Lage Comptonit überzogen war, wie dies auch von einigen Mineralogen angenommen wird, indem z. B. Naumann**) sagt, das Mineral sei nichts als Comptonit, welcher auf Mesolith (Natrolith) aufsitze, so wurden

---

*) Verh. d. Gesellsch. d. vaterl. Museums in Böhmen. 1836. S. 44.
**) Dessen Elemente der Mineralogie, 3te Aufl. S. 274.

in einem Fall diese oberen durchsichtigen Partieen vor der Analyse abgesondert. Es ergab sich aber für die übrige Masse genau dieselbe Zusammensetzung, als wenn dies nicht geschah. Das Material erhielt ich theils von den Herren E. Haidinger und Dr. Glückselig in Elbogen, theils aus der K. Mineraliensammlung.

Das spec. Gewicht fand Freyssmann = 2,333, und meine Wägung gab 2,357.

Folgendes ist das Resultat verschiedener Analysen, wobei der Wassergehalt jedes Mal durch Glühen einer besonderen Menge erhalten wurde, welche über Schwefelsäure (wie in allen Fällen) getrocknet worden war. Geschah dies nicht, so fiel jener um etwa ein halbes Procent höher aus.

	1.	2.	3.	4.	5.
Kieselsäure	40,47	39,79	39,20	39,29	39,24
Thonerde			31,77	30,24	31,73
Kalkerde		6,88		7,30	7,64
Natron		8,43		8,20	7,37
Wasser	13,19	12,91	13,85	13,05	13,49
				98,16	99,47

Als Mittel ergiebt sich:

			Sauerstoff.
Kieselsäure	39,63		20,59
Thonerde	31,25		14,59
Kalkerde	7,27	2,07	4,12
Natron	8,03	2,05	
Wasser	13,30		11,82
	99,48		

Verglichen mit der Analyse von Freyssmuth ergiebt sich nahe Uebereinstimmung in den Mengen der letzten drei Bestandtheile, aber zugleich etwa 5 p. C. weniger Säure und 4 p. C. mehr Thonerde. Ich glaube annehmen zu dürfen, dass Jener dieselbe Substanz untersucht, aber in Folge seiner Methode einen Theil der Thonerde bei der Kieselsäure behalten hat.

Der *Thomsonit* (Brooke) und der *Comptonit* (Brewster) sind mineralogisch und chemisch dieselbe Substanz, und verdienen daher nur *einen* Namen. Berzelius analysirte*) Thomsonit von Dumbarton in Schottland, Retzius solchen von Dalsmypen (Faröer)**). Auch Thomson hat die schottischen Ab-

*) Jahresbericht II, 96.
**) Daselbst IV, 154.

änderungen mehrfach untersucht. Ich füge diesen Analysen eine neue hinzu, mit einer reinen strahligen fast durchsichtigen Varietät von Dumbarton angestellt.

Den Comptonit vom Seeberg bei Kaden haben Zippe*) und ich**) analysirt. Ich habe meine Analyse gleichfalls wiederholt.

Spec. Gew. des Thomsonits = 2,37 Brooke.
= 2,382 Haidinger.
= 2,383 R.
„ „ „ Comptonits = 2,35—2,38 Zippe.
= 2,37 R.

	Thomsonit.			Comptonit.		
	Retzius.	Berzelius.	R.	Zippe.	R. früher.	R. später.
Kieselsäure	39,20	38,30	38,09	38,25	38,73	38,77
Thonerde	30,05	30,70	31,62	32,00	30,84	31,92
Kalkerde	10,58	13,54	12,60	11,96	13,43	11,96
Natron	8,11	4,53	4,62	6,53	3,85	4,54
Kali		—	—	—	0,54	
Wasser	13,10	13,27	13,40	11,50	13,10	12,81
	101,34	100,17	100,20	100,24	100,49	100

Vergleicht man diese Analysen unter sich und mit denen des sogenannten Mesoliths von Hauenstein, so sieht man, dass der von Retzius untersuchte Zeolith von den Faröern, der als dem Wawellit ähnlich beschrieben wird, mit dem ersteren fast ganz übereinstimmt, dass aber sonst der Thomsonit oder Comptonit sich dadurch von dem Hauensteiner Mineral unterscheidet, dass er mehr Kalk und weniger Alkali enthält.

Eine Berechnung der Sauerstoffmengen führt zu folgenden Resultaten:

$$\dot{R} : \dddot{Al} : \dddot{Si}\ \dot{H}.$$

Hauenstein.	R.	= 4,12 : 14,59 : 20,59 : 11,82 = 1 : 3,5 : 5,0 : 2,8
Färöer.	Retzius	= 5,07 : 14,03 : 20,37 : 11,91 = 1 : 2,77 : 4,01 : 2,35
Thomsonit.	Berzelius	= 5,01 : 14,34 : 19,90 : 11,64 = 1 : 2,86 : 3,97 : 2,32
	R.	= 4,76 : 14,76 : 19,79 : 11,80 = 1 : 3,1 : 4,16 : 2,5
Comptonit.	Zippe	= 5,07 : 14,94 : 19,87 : 10,22 = 1 : 2,94 : 3,92 : 2,0
„	R. früher	= 4,90 : 14,40 : 20,12 : 11,64 = 1 : 3,0 : 4,1 : 2,38
„	R. später	= 4,56 : 14,90 : 20,14 : 11,39 = 1 : 3,26 : 4,4 : 2,5

Hiernach darf man wohl bei allen diesen Substanzen ein und dasselbe Sauerstoffverhältniss voraussetzen, nämlich:

$$1 : 3 : 4 : 2\tfrac{1}{3} = 3 : 9 : 12 : 7,$$

*) Verh. der Gesellsch. des vaterl. Museums in Böhmen. 1836. S. 39.

**) Poggend. Ann. XLVI, 286.

denn auch der sogenannte Mesolith von Hauenstein giebt 0,8 : 2,8 : 4 : 2,3, und hat vielleicht durch anfangende Zersetzung, die ihm die Durchsichtigkeit raubte, einen Theil der Basen verloren. Die allgemeine Formel für diese Mineralien ist demnach

$$(\dot{R}_3\dddot{S}i + 3\dddot{A}l\dddot{S}i) + 7\dot{H}.$$

Sie unterscheiden sich nun lediglich durch die relativen Mengen von Kalk und Natron. Es sind nämlich in dem

Mineral von Hauenstein	1	At. Kalk	:	1	At.	Natron
„ „ Färöern	3	„ „	:	2	„	„
Thomsonit u. Comptonit	3	„ „	:	1	„	„

enthalten.

Insofern man es hier mit mehreren isomorphen Mischungen gleichartiger Verbindungen zu thun hat, könnte wohl eine Bezeichnung der einzelnen zweckmässig sein. Einstweilen aber möchte ich vorschlagen, sie sämmtlich *Thomsonit* zu nennen, da dieser Name, wie ich glaube, der ältere ist.

XL.

Ueber eine neue Oxydationsstufe des Wasserstoffs und ihr Verhältniss zum Ozon.

Dr. Baumert (Pogg, Ann. LXXXIX, p. 39) hat den bei der Elektrolyse des Wassers sich bildenden flüchtigen Körper, welchen man Ozon zu nennen pflegt, einer genauern Untersuchung unterworfen und als Resultat erhalten, dass derselbe eine höhere Oxydationsstufe des Wasserstoffs, als das Wasserstoffsuperoxyd ist, sei.

Dass Wasserstoff in jenem Ozon enthalten ist, bewies er auf folgende Art: durch ein Rohr mit wasserfreier Phosphorsäure liess er das Gas strömen und erhitzte dasselbe; sofort wurde da, wo das erhitzte Gas über die wasserfreie Phosphorsäure wegstrich, letztere gelöst, während die Säure trocken blieb, wo das nicht erhitzte Gas sie berührte. Dass aber ausser diesem durch Erhitzung aus der Substanz entstandenem Wasser noch

Sauerstoff im Ozon sei, beweisen die ausserordentlich kräftigen Oxydationserscheinungen. Diese benutzte auch der Verf. zur quantitativen Analyse des fraglichen Körpers, indem er das Gas in eine Lösung von Jodkalium leitete und auf dieselbe Weise wie Bunsen (s. dies. Journ. LVIII, p. 249) die Menge des darin ausgeschiedenen Jods durch schweflige Säure bestimmte. Die dem Jod äquivalente Menge Sauerstoff macht nebst den Elementen des Wassers die Zusammensetzung des Ozons aus. Die Menge des Wassers wurde durch Gewichtszunahme des Apparats, welcher die Jodkaliumlösung enthält und eines hinter demselben befindlichen Rohrs mit Schwefelsäure ermittelt.

Was zunächst die Darstellung des Ozons betrifft, so gelang sie am besten und reichlichsten, als mit schwefelsäurehaltiger Chromsäure versetztes Wasser durch sechs Kohlenzinkelemente, deren Füllung man täglich zwei Mal erneuerte, elektrolysirt wurde. Es mussten während mehrerer Tage 7—800 Litres elektrolytisches Knallgas entwickelt werden, in welchem auf je 10 Litres 0,001 Grm. Ozon enthalten war. Der dazu dienende Apparat ist auf Taf. I. Fig. 1. dargestellt.

Der Draht des positiven Pols *p*, welcher durch einen Kautschukring an *C* festgeklammert wird, ist in das Glasrohr *A* geschmolzen und steht im Innern mit dem von einer unten und oben offenen Thonzelle umgebenen Platinblech in Verbindung, das am negativen Pol *n* sich entwickelnde Wasserstoffgas muss von der Vermischung mit dem Gas des positiven Pols für diesen Versuch fern gehalten werden. Das aus *A* langsam sich erhebende Gas entweicht durch *c* in das Trockenrohr *B*, welches mit Schwefelsäure ausgekochten, dann geglühten und wieder mit Schwefelsäure befeuchteten Bimstein enthält. Das Rohr ist 3 Fuss lang und trocknet das Gas vollkommen, wovon sich der Verf. vorher überzeugte. Aus *B* geht das Gas durch die aufgesmirgelte Glaskappe *D* in den Jodkaliumapparat *E* und aus diesem durch den Apparat *F*, der concentrirte Schwefelsäure enthält. Von *A* bis *E* dürfen die Verbindungsstücke der einzelnen Apparate weder aus Kork noch aus Kautschuk sein, weil diese Substanzen schnell durch das Ozon zerstört werden, aber bei *g* ist zwischen *E* und *F* Korkverbindung. Es ist zweckmässig, *K* in einem grössern Gefäss *M* mit kaltem Wasser kühl zu halten.

Wenn das Ozon durch das Jodkalium zu strömen beginnt, zeigt sich Anfangs eine braune Färbung, die aber bald verschwindet, indem das ausgeschiedene Jod auf das gebildete Kali wieder einwirkt, was man an der spätern Ausscheidung des jodsauren Kalis bemerkt. Indessen die in das jodsaure Salz übergegangene Jodmenge lässt sich eben so genau durch schweflige Säure ermitteln, weil Salzsäure das jodsaure Kali völlig zerlegt und alles Jod ausscheidet.

Auf diese Weise ergab sich in 100 Theilen die Zusammensetzung des Ozon:

	1.	2.	Berechn.
Wasserstoff	4,34	3,76	4,00
Sauerstoff	95,66	96,24	96,00

nach der Formel HO_3.

Man könnte diese Oxydationsstufe *hydrogenige Säure* nennen; sie hat viel Analoges mit der salpetrigen Säure, verbindet sich aber nie mit Basen, sondern zersetzt sich mit ihnen. Darum würde besser der Name Wasserstoffsuperoxyd für das Ozon passen. Es charakterisirt sich durch die kräftigsten Oxydationswirkungen gegen alle Metalloxyde, die höherer Oxydation fähig sind, das Ammoniak verwandelt es in salpetersaures Ammoniak, das Quecksilber in Oxyd, es giebt überhaupt leicht Sauerstoff ab unter Ausscheidung von Wasser, und zerstört den Farbstoff des Lakmus gänzlich.

Bekanntlich hatten die letzten Untersuchungen de la Rive's und Marignac's über das Ozon ergeben, dass dieser Körper allotropischer Sauerstoff sei, und es drängte daher nach den oben angeführten Versuchen des Verf. sich der Argwohn auf, ob nicht eben der getrocknete, in Ozon umgewandelte Sauerstoff doch nicht völlig seines Wassers beraubt gewesen sei. Um diese Frage, welche zugleich Aufschluss über Identität oder Verschiedenheit des durch Elektrolyse von Wasser und des durch Behandlung von Sauerstoff mit elektrischen Entladungen dargestellten Ozons geben musste, zu entscheiden, machte er folgende Versuche (vergl. Tafel I. Fig. 2):

Aus einer in einem Glase *a* stehenden Thonzelle *A*, welche den positiven Platinpol enthielt (in Tafel I. Fig. 3. nochmals speciell abgebildet) und mit Eisenvitriol- und schwefelsäurehaltigem Wasser gefüllt war, während der negative Pol ausserhalb der Zelle sich rings um die Thonzelle legt, wurde

das elektrolytische Sauerstoffgas durch einen kleinen mit Schwefelsäure gefüllten Kugelapparat *b* abgeleitet. Der mit Platinblech umwickelte Röhrentheil *c* wurde während des Versuchs in starkem Rothglühen erhalten, somit alles Ozon zerstört, wie die in der Kugel *d* befindlichen Jodkaliumstücke bewiesen. In der mit staubiger Phosphorsäure beschlagenen Röhre *e e* setzte dann der Gasstrom sein Wasser ab und wurde darauf in dem Röhrentheil *f*, durch welchen die zum Ueberschlagen der Funken dienenden Platindrähte *h h* eingeschmolzen waren, durch eine grosse Anzahl elektrischer Entladungen behandelt. Als Elektricitätsquelle diente eine Inductionsspirale, die in der Secunde den Strom 82 Mal wechselte. Da der Versuch 4 Stunden dauerte, so erhielt man also mehr als 2 Millionen überschlagende Funken. Das auf diese Weise behandelte Gas strömte durch eine etwas verengerte Röhre *g*, welche eben so wie *f* mit einem Anflug wasserfreier Phosphorsäure versehen war, weiter und passirte am Ende einen kleinen mit Jodkaliumlösung gefüllten Kugelapparat *k*.

Wenn man das bei *c* zum Rothglühen erhitzte Gas, ohne die Inductionsrolle in Thätigkeit zu setzen, aus dem Apparat entweichen liess, so zeigten weder die in *f* und *g* befindliche wasserfreie Phosphorsäure, noch die Jodkaliumlösung die geringste Veränderung, letztere auch nicht bei Zusatz von Salzsäure und Stärkelösung. Liess man aber Funken durch das Gas schlagen, so wurde schon nach den ersten Minuten die Jodkaliumlösung gelb und enthielt nach 1 Stunde 1 Milligrm. freies Jod, aber der Phosphorsäureanflug von *f* und *g* zeigte während dess keine Veränderung. Wurde dann das Gas in *g*, ehe es in die Jodkaliumlösung strömte, mit einer kleinen Spirituslampe erhitzt, so waren nicht die geringsten Spuren der Ozonwirkung mehr bemerkbar, sie traten aber wieder ein, sobald die Erwärmung aufhörte.

Es ist also klar, dass das trockne Sauerstoffgas durch elektrische Funken ebenfalls zu Ozon wird, oder vielmehr dieselbe starke oxydirende Wirkung äussert, wie das Ozon, welches eine höhere Oxydationsstufe des Wasserstoffs ist. Diese starke Verwandtschaftskraft in dem durch sehr hohe aber kurz dauernde Temperatur allotropisch gewordenen Sauerstoff ist sehr bemerkenswerth, da sonst das Gegentheil einzutreten pflegt, z. B. beim Phosphor. Nicht minder auffallend ist das Verschwinden

der Allotropie bei kaum 200° Wärme, da doch das durch die elektrischen Funken erzeugte Produkt jene niedrigere Temperatur durchlaufen musste.

Ob die Temperaturen, bei welcher Ozon in Wasser und Sauerstoff zerfällt und die, bei welcher der allotropische Sauerstoff in gewöhnlichen übergeht, dieselben sind, wird der Verf. durch weitere Versuche zu entscheiden suchen.

XLI.
Ueber den Kochsalzgehalt des Harns.

Von
W. Wundt.

Das stete Auftreten des Kochsalzes in den thierischen Flüssigkeiten und Geweben dürfte schon allein für die Wichtigkeit desselben bei den sämmtlichen Processen im Thierkörper Zeugniss ablegen. Doch haben wir trotz der sorgfältigsten Untersuchungen vieler Chemiker und Physiologen leider auch über die Function dieses Stoffes, der leichter als jeder andere sich nachweisen und quantitativ bestimmen lässt, fast nur Vermuthungen, die wir, eben weil wir das Salz überall treffen und weil es uns bei den wichtigsten Vorgängen im Thierorganismus eine Rolle zu spielen scheint, für begründet genug halten. Schon über die Menge des Chlornatriums, die verschiedene Thierorganismen in ihrer Nahrung bedürfen, sind wir noch nicht im Klaren, wir wissen noch nicht einmal, ob ein Zusatz von Kochsalz zur Nahrung für Thiere, die von vegetabilischer Kost leben, ja ob er nur für den Menschen unbedingt nothwendig und nicht nur eine Sache der Gewohnheit ist*). Doch haben Liebig's Ideen auch hier dem directen Experimente schon vorgearbeitet**).

In den folgenden Analysen, die ich im Laboratorium und unter der Leitung des Herrn Dr. Herth zu Heidelberg ausführte,

---

*) Lehmann, physiol. Chemie. Bd. I, S. 446.

**) Chemische Briefe, S. 529—544. 3te Aufl.

habe ich den Gehalt des Harns an Kochsalz bei völligem Ausschluss desselben aus der Nahrung zu ermitteln gesucht. Was die Untersuchungsmethode betrifft, so wählte ich theils den Weg der Gewichtsbestimmung durch salpetersaures Silberoxyd, theils die vor Kurzem von Liebig empfohlene Titrirmethode, theils auch beide neben einander.

Da der Gehalt des Harns an Chlornatrium jedenfalls nach der Art der Nahrung, vielleicht aber auch nach den Individualitäten verschieden ist, so war es, als ich die nachfolgenden Versuche an mir selber anzustellen begann, zunächst nothwendig, den Gehalt meines Harns an Kochsalz bei völlig normaler Lebensweise zu bestimmen. Ich theile hierüber die Analysen von folgenden 6 Tagen mit, an denen des Morgens nüchtern, des Mittags vor Tisch und des Abends der Urin gesammelt wurde.

In 10 Cub.-Cent. Harn.
Milligrm. Kochsalz.

	Morgen.	Mittag.	Abend.
I.	73,18	70,64	73,4
II.	37,3	66	79,1
III.	83,2	62,5	62,5
IV.	50	60,98	104,1
V.	77,9	73	99,82
VI.	74,3	102	109

Die Reaction des Harns war immer sauer, das spec. Gew. schwankte zwischen 1,015 und 1,030.

Ich versuchte es nun einige Tage lang ohne allen Kochsalzgenuss und wieder bei sehr regelmässiger Lebensweise zuzubringen. Die Hauptnahrung bestand aus etwa $^1/_4$ Kilogrm. Fleisch täglich, etwas Gemüse und $^1/_2$ Kilogrm. Brod, sämmtliche Speisen ohne Salz zubereitet. Um mit annähernder Genauigkeit die Gesammtmenge des ausgeschiedenen Kochsalzes im Verhältniss zum aufgenommenen berechnen zu können, habe ich aber nicht nur von jedem Urin 10 Cub.-Cent. zur Analyse verwandt, sondern auch die Gesammtmenge desselben gemessen.

In 10 Cub.-Cent. Harn.
Milligrm. Kochsalz.

	Morgen.	Mittag.	Abend.	Nacht.
I.	50	37,5	30,7	33
II.	25	33	26,3	20,7
III.	16,6	26,3	18,53	20,7
IV.	5	20,7	16,6	4,6
V.	5,9	17,6	9,09	12,5

Tägliche Harnmenge
in Cub.-Cent.

	Morgen.	Spec. Gewicht.	Mittag.	Spec. Gewicht.	Abend.	Spec. Gewicht.	Nacht.	Spec. Gewicht.
I.	377	1,022	655	1,015	510	1,010	470	1,012
II.	565	1,013	255	1,020	200	1,022	408	1,015
III.	460	1,014	275	1,020	202	1,025	279	1,018
IV.	595	1,015	276	1,022	230	1,014	240	1,021
V.	420	1,018	240	1,022	170	—	215	1,026

Ich habe, um eine Zurückführung auf das Gewicht möglich zu machen, zugleich das spec. Gewicht angegeben. Am Abend des 5ten Tages wurde die spec. Gewichtsbestimmung leider vergessen. Aus der mitgetheilten Tabelle ist ersichtlich, dass, wie zu erwarten, die Chlormenge des Harns rasch abnimmt, später ist diese Abnahme weit geringer, ja an den beiden letzten Tagen ist zwar eine bedeutende Schwankung, aber kein eigentliches Sinken mehr zu bemerken. Die Resultate, die ich hier mitgetheilt habe, dürften — was den letztern Punkt betrifft — mit den Ergebnissen übereinstimmen, die Barral*) bei seinen Versuchen erhielt, indem nach seinen Tabellen bei Aufnahme geringerer Kochsalzmengen die Ausscheidung verhältnissmässig grösser war. Es lassen sich aber diese Resultate nicht vergleichen mit den Versuchen von Boussingault**), die auch in anderer Tendenz angestellt sind. Denn wenn er seinen Stieren täglich 12,5 Kilogrm. Heu gab, so waren darin etwa 160 Grm. Kochsalz enthalten***), für jedes der drei Thiere also 53 Grm.

*) *Ann de chim. et de phys. XXV,* 129.

**) *Ann. de chim. et de phys.* 3. *Ser. T.* 19 *p.* 117—125 *et T.* 25 *p.* 730—733.

***) Aus den zu Giessen angestellten Analysen berechnet. S. Liebig „die Chemie in ihrer Anwendung auf Agrikultur" 6. Aufl. S. 344.

Nehmen wir nun an, es wären diese 53 Grm. für ein 135 Kilogrm. schweres Thier gerade ausreichend, was aber aus Boussingault's Versuchen noch nicht zu schliessen ist, so würde — wenn wir allein auf die Gewichtsgrösse Rücksicht nehmen — ich, bei einem Gewicht von 59 Kilogrm., ungefähr 23 Grm. Kochsalz täglich bedürfen. Dagegen nehme ich täglich etwa $^1/_2$ Kilogrm. Brod, $^1/_4$ Kilogrm. Fleich und fast gar keine vegetabilische Nahrung zu mir. Die Körner der zur Brodbereitung dienenden Früchte enthalten nur Spuren, das Ochsenfleisch etwa $^5/_{100}$ p. C. Chlor, dies jedoch an Kalium gebunden*). Die gesammte Kochsalzausscheidung berechnet sich aber nach den oben mitgetheilten Tabellen folgendermassen.

Gesammte Kochsalzmenge in Grammen.

	Morgen.	Mittag.	Abend.	Nacht.
I.	1,635	2,456	1,565	1,551
II.	1,412	0,841	0,526	0,844
III.	0,763	0,723	0,374	0,577
IV.	0,297	0,571	0,381	0,110
V.	0,247	0,422	0,154	0,268

	Tägliche Harnmenge. Cub.-Cent.	Tägliche Kochsalzmenge. Grm.
I.	2022	7,207
II.	1428	3,623
III.	1216	2,437
IV.	1341	1,359
V.	1045	1,091

Die Resultate der mitgetheilten Versuche lassen so wenig als alle bisher über diesen Gegenstand angestellten irgend ein bestimmtes, mathematisch ausdrückbares Verhältniss zwischen den Einnahmen und Ausgaben des Organismus erkennen. Es war dies schon nach der Art, wie der Versuch angestellt wurde, unmöglich. Aus diesem Grund hätte ich denselben auch nicht für der Mittheilung werth gehalten, wenn nicht dabei einige Erscheinungen eingetreten wären, die, wenn sie sich bestätigen sollten, gewiss nicht ohne physiologisches Interesse wären.

*) S. die Analyse von C. Stoltzel, Ann. d. Chem. u. Pharm. — Bd. LXXVII, Heft 2.

Als ich nämlich den Harn vom Abend des 3ten und vom Morgen des 4ten Tages analysirte, erhielt ich einerseits auf dem Wege der Gewichtsbestimmung viel zu hohe, ganz unmögliche Werthe (67,5 und 150,5 Milligrm. in 10 Cub.-Cent.), durch die Liebig'sche Methode erhielt ich weit geringere Werthe, doch fielen schon auf den ersten Zusatz der Quecksilberlösung einige voluminöse weisse Flocken nieder, die sich aber nicht vermehrten und darum den Versuch nicht störten. In der Kochhitze und auf Zusatz eines Tropfens Essigsäure bildete sich ein ziemlich reiches Eiweisscoagulum. Es war daher von nun an nöthig, vor einer jeden Gewichtsbestimmung das Eiweiss zu entfernen. Am 5ten Tage schien sich die Menge desselben noch zu vermehren. Ich sammelte es nun noch frisch in ziemlich grosser Menge und nahm damit alle die bekannten Reactionen vor, durch welche seine Gegenwart unzweifelhaft wurde. Bei Untersuchung der Reaction des Harns fand sich diese neutral, zwei Mal sehr schwach alkalisch.

Vielleicht steht die ganze Erscheinung in einer Beziehung zu dem eigenthümlichen Verhalten, welches das Eiweiss überhaupt und namentlich das Globulin zum Kochsalz zeigt. Eiweiss wird aus seiner salzsauren Lösung durch Kochsalz präcipitirt*), die Blutkörperchen lösen sich in reinem Eiweiss auf, in einer Lösung von Kochsalz und Eiweiss, wie wir eine solche in der Blutflüssigkeit haben, behalten sie ihren Gehalt**). Könnten wir nicht daraus vielleicht uns eine Endosmose durch die Capillaren der Nieren erklären, wie sie im normalen Zustande nicht stattfindet? Ich hatte die Absicht, mein Blut quantitativ auf Eiweiss und Kochsalz zu untersuchen, aber eine grosse Ermattung, die sich eingestellt hatte, machte dies unmöglich. Es blieb daher nur die mikroskopische Untersuchung übrig; doch wage ich nicht, über die normale oder abnorme Form der Blutkörperchen zu entscheiden. Mit Sicherheit kann ich nur sagen, dass das Blut sehr dickflüssig war und an der Luft ungewöhnlich schnell gerann.

---

*) Liebig, Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXIII. — Panum, *Ann. de Chim. et de Pharm. 3te Sér. XXXVII.*

**) Joh. Müller, Physiologie. Bd. I. S. 3.

Zum Schlusse theile ich noch die Kochsalzmenge, die ich an den ersten zwei Tagen nach Wiederaufnahme von Kochsalz im Harn fand, hier mit.

In 10 Cub.-Cent. Harn.
Milligrm. Kochsalz.

	Morgen.	Mittag.	Abend.
I.	11,6	12,5	35,8
II.	46,5	66,2	66,2

Am ersten Tage war der Urin noch eiweisshaltig, am zweiten war davon keine Spur mehr zu entdecken. Auch hatte die gewöhnliche saure Reaction sich wieder eingestellt.

XLII.
Notizen.

1) Dass die Salpetersäure den alten Aegyptiern bekannt gewesen,

schliesst Th. J. Herapath (Phil. Magaz. V, 339) aus den Zersetzungsprodukten, welche die Umhüllungen der Mumien an den Stellen in der nächsten Nähe der gemalten hieroglyphischen Zeichen erlitten haben. Diese Zeichen sind nämlich mittelst eines Silbersalzes hervorgebracht, das hatte schon der Vater des Verf. nachgewiesen (dies. Journ. LVII, 308). Dass das Silbersalz salpetersaures gewesen, hatte Denham Smith in Zweifel gezogen. Dem Verf. scheint es aber wahrscheinlich, weil neben dem Silber der Zeichendinte das Gewebe der Mumienhüllen sehr angegriffen und in eine gelbe, der Xanthoproteïnsäure ähnliche, Substanz verwandelt war. Wurden die stark gelben Stellen mit concentrirtem Ammoniak behandelt, so färbten sie sich noch dunkler, die mit Silber versehenen dagegen etwas blasser. — Aehnlich verhielten sich Gewebe, die neuerlichst mit salpetersaurem Silberoxyd gezeichnet worden.

---

2) Eine neue Probe auf Salpetersäure und salpetersaure Salze

hat E. W. Davy (Phil. Magaz. V, Mai 1853, p. 330) in der Entstehung der Nitroprusside gefunden, die sich unter gewissen Umständen selbst bei Anwesenheit sehr geringer Mengen Salpetersäure noch bilden. Die Methode besteht in Folgendem:

„Zu der festen oder flüssigen muthmaasslich salpetersäurehaltigen Substanz setzt man ein Paar Tropfen von einer concentrirten wässrigen Lösung des Kaliumeisencyanürs (gelben Blutlaugensalzes) und dann etwas reine Chlorwasserstoffsäure, mischt gehörig durch einander und erhitzt nach und nach bis ungefähr 70° C. oder etwas höher und neutralisirt nach dem Erkalten die Flüssigkeit durch kohlensaures Alkali. Ist viel Niederschlag entstanden, so filtrirt man und fügt zu dem Filtrat einen oder zwei Tropfen Schwefelammonium oder eines andern Schwefelalkalis, worauf, wenn Salpetersäure vorhanden gewesen war, sogleich die Purpur- oder violette Farbe erscheint, aber bald wieder verschwindet.

Bei Anwendung dieser Probe sind jedoch einige Vorsichtsmaassregeln nöthig:

1) Es muss zu starke Verdünnung der Flüssigkeiten vermieden werden. Die Salzsäure sei am besten vom spec. Gew. 1,15, schwächere giebt keine sicheren Resultate.

2) Wenn die Salpetersäure in äusserst geringer Quantität vorhanden ist, so muss das Gemenge mit der Blutlaugensalzlösung und der Säure zur gewöhnlichen Temperatur erkaltet werden, ehe man das kohlensaure Alkali zusetzt; auch muss ein grosser Ueberschuss des letztern vermieden werden, weil derselbe bei 38° das Nitroprussid zersetzt.

Der Verf. entdeckte auf diese Art die Salpetersäure noch in $^1/_{200}$ Grain Salpeter, bei Anwendung von $^1/_{100}$ Grain war die Wirkung auffallend. Sie scheint nicht beeinträchtigt zu werden durch viele Körper mineralischen, vegetabilischen oder thierischen Ursprungs, denn die Salpetersäure liess sich sowohl in alten Mörteln auffinden, als auch im Erdboden, in Schwefel- und Salzsäure, in Thee, Porter und Milch, wenn man zu den genannten Substanzen geringe Mengen derselben hinzugefügt hatte.

Das Gemenge verhält sich bei Anwesenheit von Salpetersäure ganz anders als bei Abwesenheit derselben. Im letztern Fall wird es ganz blau, im erstern färbt es sich zuerst gelblichgrün, dann oliven- oder dunkelbraun. Indess genügen diese Anzeichen allein nicht, sondern müssen nachher durch das Schwefelalkali bestätigt werden. Man sollte am zweckmässigsten das Gemisch bei 70° eine Zeit lang erhalten, bis es aufhört, sich dunkler zu färben, dann erst ist alles Nitroprussid gebildet.

Statt Salzsäure kann man Schwefelsäure gebrauchen, aber letztere ist nicht so gut, denn sie lässt sich nicht so leicht rein haben und zersetzt bei gewisser Stärke die Nitroprusside in der Wärme. —

---

3) *Ueber die Begleiter des Chromeisensteins.*

Garrett (Sillim. Amer. Journ. XV, No. 45, p. 332) hat mehre der den Chromeisenstein begleitenden Mineralien untersucht und wir entnehmen aus seinen Mittheilungen Folgendes:

Kämmererit von glimmeriger oder blätteriger faseriger und allmählich ins Dichte übergehender Structur. Das Blätterige geht in Talk, das Faserige in Hornblende und das Dichte in Serpentin über. Die dichteren Parthien haben den Charakter des Rhodochroms und wahrscheinlich ist dieser eine unreine Form des Kämmererits. Ein Exemplar zwischen fasriger und blättriger Structur, sorgfältig ausgewählt, gab folgendes Resultat bei der Analyse:

Kieselerde	37,657
Chromoxyd	3,604
Thonerde	11,823
Magnesia	24,974
Kalk	4,113
Eisenoxydul	2,499
Nickeloxydul	0,672
Wasser	13,582
	98,924

Daraus würde sich als einfachste Formel $2\,\dddot{\bar{R}}\dddot{Si}_3 + 11\,\dot{R}\dot{H}$ ergeben. Hartwall's Formel ist $2\dot{R}\dddot{Si} + \dddot{\bar{R}}\dddot{Si} + 6\dot{H}$. Genth hat neuerlich dasselbe Mineral aus der Grafschaft Lancaster untersucht und ihm den Namen Rhodophyllit gegeben mit der

Formel $3\dot{R}\dddot{Si} + 2\dddot{R}\dddot{Si} + 9\dot{Mg}\dot{H}$. Hermann's neue Untersuchung desselben Minerals vom Ural ist ohne Zweifel irrig.

Bronzit ist wiederholt im Serpentin bei Texas gefunden worden. Ein ausgewähltes Exemplar jener Localität lieferte folgendes Ergebniss der Zusammensetzung:

Kieselerde	55,451
Thonerde	1,127
Magnesia	31,832
Eisenoxydul	9,603
Manganoxydul	0,984
	98,997

Dies entspricht der Formel $\dot{R}\dddot{Al} + 14(\dot{R}_3\dddot{Si}_2)$, wovon das erste Glied offenbar eine Beimischung und das letztere die Formel des Augits, nicht die des Anthophyllits, darstellt.

Nickelsmaragd bildet so dünne Ueberzüge auf dem Chromeisenstein oder den talkigen Mineralien, oder ist so innig und gleichmässig mit letzteren gemischt, dass nur sehr schwierig ganz reine Stücken zu bekommen sind. Einige sehr sorgfältig ausgesuchte Bruchstücke gaben bei der Untersuchung folgendes Resultat:

Kieselerde	36,823
Thonerde u. Eisenoxyd	1,396
Magnesia	16,579
Kalk	3,839
Nickeloxydul	30,837
Kohlensäure	4,363
Wasser	8,551
	102,388

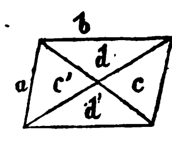
Das scheint ein Gemisch aus reinem Kieselsmaragd, Meerschaum und Augit. Bei Behandlung mit Säure blieb immer ein talkähnlicher Rückstand.

---

4) *Ueber einige muthmassliche Krystalle von Trona,*

die durch A. Dick analysirt wurden, macht H. J. Brooke, (Phil. Magaz. V, Mai 1853, p. 373) folgende Mittheilung:

Die Krystalle, die zugleich mit Glauberit und Hayesin (Hydroborocalcit) bei Tarapaca gefunden waren, stimmten im Winkel der Ecken *a b* mit dem Winkel der Flächen *r.' t* der Tronakrystalle, wie sie in Phillips Mineralogie (neue Ausgabe durch Miller und Brooke. Lond. 1852) p. 598 gegeben sind, so genau überein, dass man sie leicht für Trona zu halten geneigt war. Die Analyse indess ergab, dass sie in 100 Theilen aus:



Natron	42,37
Schwefelsäure	55,11
Unlöslichem Rückstand	2,19

also aus $\dot{Na}\dddot{S}$ bestanden, dass sie also Thenardit waren. Die nachherigen Messungen der Winkel von *c* : *c'* und *d* : *d'* durch Prof. Miller bestätigten die Uebereinstimmung mit den entsprechenden Flächen am Thenardit. Aber keine der Abstumpfungsflächen der Ecke *a b* der Tarapacakrystalle sind je an Thenarditkrystallen beobachtet.

Ob diese Winkelübereinstimmung zwischen besondern Flächen an Krystallen, die zu zwei verschiedenen Systemen gehören, rein zufällig oder in einem noch unbekannten Gesetz begründet ist, fordert weitere Untersuchung.

Zu der von Dick ausgeführten Analyse, bei welcher sich zeigte, dass die trocken erhitzten Krystalle Jod entweichen liessen, macht J. Percy die Bemerkung, dass mehre salinische Produkte jenes Districts Spuren von Jod enthielten und dass vielleicht der eigenthümliche Geruch des Hayesins eben darin seine Erklärung findet. —

---

5) Ueber die heliographische Gravirung auf Stahlplatten.

Von Niepce de Saint-Victor.

(*Compt. rend. XXXVI*, 908.)

Der Verf. hat in Verbindung mit Lemaître eine neue Anwendung der Methoden von Joseph Nicéphore Niepce gemacht, welche in einer Mittheilung von Arago (*Compt. rend. IX*, *255*) beschrieben sind.

J. N. Niepce bediente sich einer Lösung von Asphalt in Lavendelöl, um einen dem Firniss der Kupferstecher, dem Ansehen nach ähnlichen Firniss zu erzeugen. Er vertheilte ihn mittelst eines Tampons auf einer Kupfer- oder Zinkplatte, legte hierauf die Vorderseite eines gefirnissten Kupferstichs auf die präparirte Platte, bedeckte sie mit einem Glase und setzte sie dem Lichte aus. Nach ein oder zwei Stunden langem Aussetzen nahm er den Kupferstich weg und übergoss die Platte mit einem Gemenge von Steinöl und Lavendelöl.

Durch diese Operation wurde das bis dahin noch unsichtbare Bild zum Vorschein gebracht, indem der Firniss in allen den Theilen hinweggenommen wurde, welche vor der Einwirkung des Lichts geschützt waren, während die, welche Eindrücke empfangen hatten, unlöslich geworden waren; daher wurde in allen den schwarzen Theilen des Kupferstichs entsprechenden Partien das Metall bloss gelegt, wobei es jedoch alle Halbtöne behielt.

Das Lösungsmittel entfernte er hierauf mechanisch durch Uebergiessen der Platte mit Wasser, trocknete diese und hiermit war die Operation beendigt.

Der ursprüngliche Zweck von Niepce war, mittelst des Lichts eine Platte zu erhalten, welche ohne Anwendung des Grabstichels nur mit Scheidewasser gravirt werden könnte; später änderte mein Onkel aber die Idee und suchte ein directes Bild auf Metall zu erzeugen, ähnlich wie unsre jetzigen Daguerreotypbilder. Er wendete daher statt Zinnplatten Kupferplatten, endlich auch Silberplatten an. Ich und Lemaître haben dies Verfahren mannigfach abgeändert.

Die mit Kreide entfettete Stahlplatte übergiesst Lemaître vor Anwendung des Firniss mit Wasser, das $^1/_{20}$ Salzsäure enthält. Der Firniss haftet dann vollkommen am Metall. Die Platte muss sofort mit reinem Wasser gewaschen und dann getrocknet werden. Hierauf verbreitet er mittelst einer mit Leder überzogenen Walze den in Lavendelöl gelösten Asphalt auf der polirten Oberfläche, trocknet den Firniss bei mässiger Wärme und schützt die Platte vor den Einflüssen des Lichts und der Feuchtigkeit.

Auf eine so präparirte Platte lege ich die Vorderseite eines directen (oder positiven) photographischen Bildes auf mit Eiweiss

bedecktem Glase oder Wachspapier und setze sie je nach der Natur des zu erzeugenden Bildes und nach der Intensität des Lichtes kürzere oder längere Zeit dem Lichte aus; in allen Fällen dauert die Operation nie sehr lange, denn man kann durch $^1/_4$stündiges Aussetzen ans Sonnenlicht ein Bild erhalten, im diffusen Lichte nach einer Stunde. Man muss sogar eine zu lange Exposition vermeiden, denn das Bild wird in diesem Falle schon vor der Anwendung des Lösungsmittels sichtbar, und dies ist ein gewisses Zeichen, dass das Bild misslungen ist, weil das Lösungsmittel keine Wirkung ausübt.

Als Lösungsmittel wende ich 3 Th. rectificirtes Steinöl und 1 Th. Benzol an. Diese Mengen gaben mir im Allgemeinen gute Resultate; man kann sie jedoch nach der Dicke der Schicht und der Dauer der Exposition verändern; ein grösseres Verhältniss Benzol vermehrt das Lösungsvermögen. Die ätherischen Oele haben denselben Erfolg wie Benzol, d. h. sie nehmen die vor Lichtwirkung geschützten Partien hinweg. Der Aether wirkt, wie ich fand, entgegengesetzt.

Um die Einwirkung zu beschränken und das Lösungsmittel zu entfernen, giesse ich Wasser über die Platte, wodurch es vollständig entfernt wird; die auf der Platte zurückgebliebenen Wassertropfen werden abgetrocknet.

Ueber des Verfahren der Gravirung bemerkt Lemaître folgendes:

Zusammensetzung des Beizmittels:

Salpetersäure (36° B.) im Vol.	1	Th.
Destill. Wasser (36°) im Vol.	8	„
Alkohol (36°) im Vol.	2	„

Die Einwirkung der mit Wasser und Alkohol in diesen Verhältnissen verdünnten Salpetersäure tritt ein, so wie sie auf die in oben angegebener Weise präparirte Stahlplatte gegossen wird, während dieselben Quantitäten Salpetersäure und Wasser ohne Alkohol erst nach zwei Minuten einzuwirken beginnen; ich lasse das Beizmittel nur kurze Zeit auf der Platte, giesse es dann ab, wasche und trockne den Firniss und die Gravirung, um zuletzt das Metall tiefer ätzen zu können, ohne die heliographische Schicht zu verändern. Hierzu bediene ich mich eines sehr feinen Harzpulvers, das ich mittelst eines Blasebalgs aufstäube, so dass eine

8) *Serpentinanalysen.*

T. S. Hunt (Sillim. Journ. XV, No. 45, p. 436) hat einige Serpentine untersucht und fand:

	a.		b.
$\dddot{\text{Si}}$	43,4		43,7
$\dddot{\overline{\text{Al}}}$, $\dddot{\overline{\text{Fe}}}$	3,6		23,0
$\dot{\text{Mg}}$	40,0	(aus dem Verlust)	23,46
$\dot{\text{H}}$	13,0		11,57

a. ist vom Ham, grünlich weiss, durchscheinend. Härte = 3,5.

b. von Irrland, Canada, graulich-grün. Spec. Gew. 2,652 bis 2,658.

Ein anderer Serpentin aus der Nähe von Nicolet-Felsen besass ein spec. Gew. = 2,701.

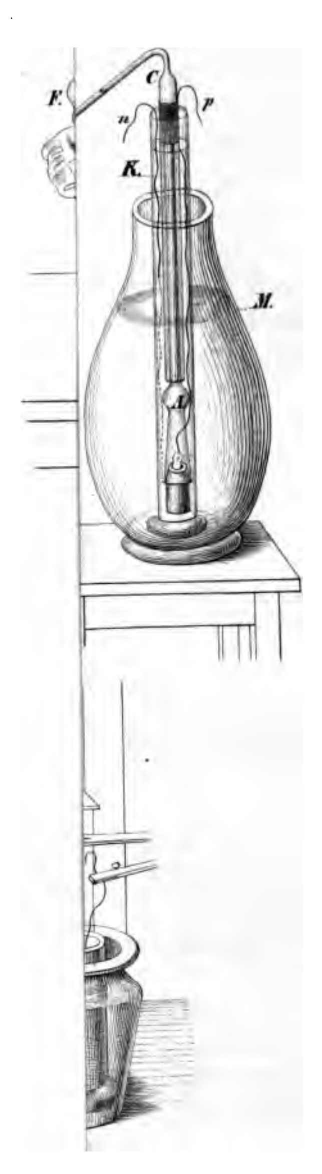
Literatur.

Leitfaden zum Unterricht in der quantitativen analytischen Chemie. Von Rob. Richter, Assistent am metallurgisch-analytischen Laboratorium der K. S. Bergakademie zu Freiberg. Mit in den Text eingedruckten Holzschnitten. Freiberg. Verlag von J. Engelhardt. 1853. kl. 8. 119 S.

Lehrbuch der Metallurgie mit besonderer Hinsicht auf chemische und physikalische Principien. Von Dr. Th. Scheerer, Prof. d. Chemie a. d. K. S. Bergakademie zu Freiberg. Mit zahlreichen in den Text eingedruckten Holzschnitten. 8. u. 9. Lieferung oder II. Bd. 1. u. 2. Lfrg. Gewinnung des Roheisens. Braunschweig. Druck und Verlag von F. Vieweg und Sohn. 1853. 8.

Leitfaden für den ersten Unterricht in der Chemie, besonders auf Gewerbe- und Realschulen. Von Dr. Karl List, Lehrer a. d. Gewerbschule in Göttingen. Erster Theil. Unorganische Chemie. Heidelberg. Universitätsbuchhandlung von Carl Winter. 1853. 110 S.

Taf. I.



59 Heft 6.

8) *Serpentinanalysen.*

T. S. Hunt (Sillim. Journ. XV, No. 45, p. 436) hat einige Serpentine untersucht und fand:

	a.		b.
$\dddot{Si}$	43,4		43,7
$\dddot{\bar{Al}}$ $\dddot{\bar{Fe}}$	3,6		23,0
$\dot{Mg}$	40,0	(aus dem Verlust)	23,46
$\dot{H}$	13,0		11,57

a. ist vom Ham, grünlich weiss, durchscheinend. Härte = 3,5.

b. von Irrland, Canada, graulich-grün. Spec. Gew. 2,652 bis 2,658.

Ein anderer Serpentin aus der Nähe von Nicolet-Felsen besass ein spec. Gew. = 2,701.

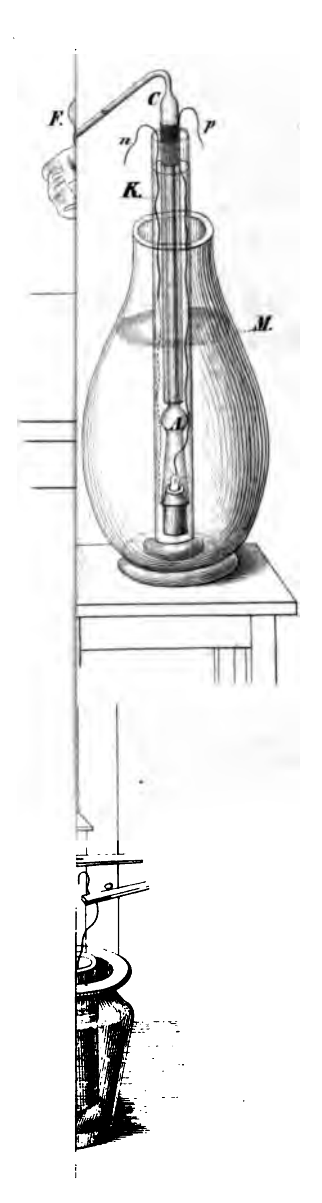
Literatur.

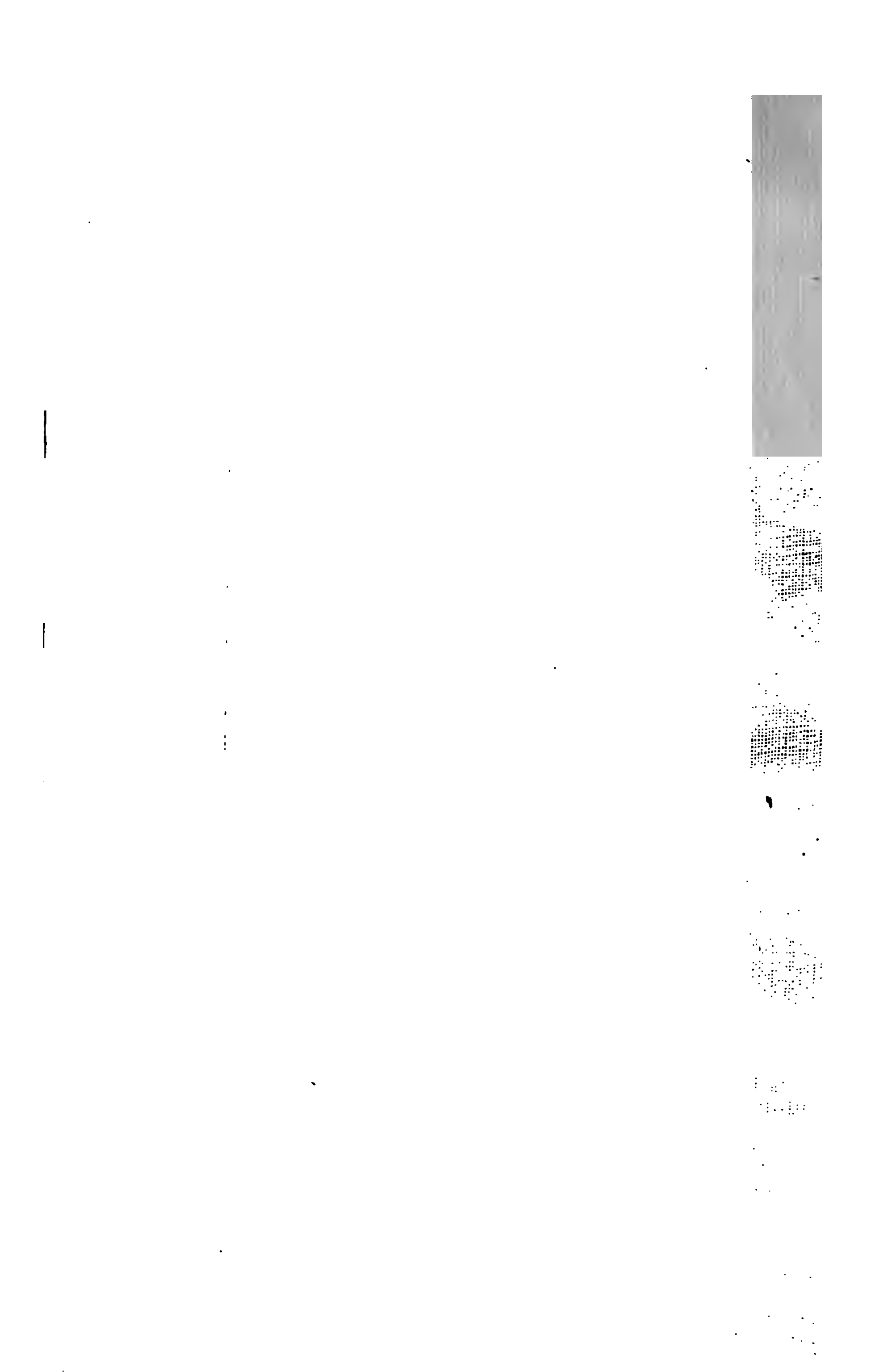
Leitfaden zum Unterricht in der quantitativen analytischen Chemie. Von Rob. Richter, Assistent am metallurgisch-analytischen Laboratorium der K. S. Bergakademie zu Freiberg. Mit in den Text eingedruckten Holzschnitten. Freiberg. Verlag von J. Engelhardt. 1853. kl. 8. 119 S.

Lehrbuch der Metallurgie mit besonderer Hinsicht auf chemische und physikalische Principien. Von Dr. Th. Scheerer, Prof. d. Chemie a. d. K. S. Bergakademie zu Freiberg. Mit zahlreichen in den Text eingedruckten Holzschnitten. 8. u. 9. Lieferung oder II. Bd. 1. u. 2. Lfrg. Gewinnung des Roheisens. Braunschweig. Druck und Verlag von F. Vieweg und Sohn. 1853. 8.

Leitfaden für den ersten Unterricht in der Chemie, besonders auf Gewerbe- und Realschulen. Von Dr. Karl List, Lehrer a. d. Gewerbschule in Göttingen. Erster Theil. Unorganische Chemie. Heidelberg. Universitätsbuchhandlung von Carl Winter. 1853. 110 S.

Taf. I.





XLIII.

Ueber die Einwirkung des Salmiaks auf Kupfer.

Von

Dr. *H. Ritthausen,*

Assistenten am I. Universitätslaboratorium zu Leipzig.

Als Produkt der gegenseitigen Einwirkung von Salmiaklösung auf Kupfer bei Luftzutritt kennt man bis jetzt nur das Braunschweiger Grün $=(CuCl, 3CuO)+4HO$. Ich hielt es für wahrscheinlich, dass diese Verbindung nur ein secundäres Produkt sei. Um zu untersuchen, welche Verbindungen sich zunächst bei der Reaction bilden, stellte ich in eine kalt gesättigte Salmiaklösung mehrere Kupferstreifen, so, dass diese noch über die Flüssigkeit hinaus ragten, und überliess das Ganze bei ungehindertem Luftzutritt in einem Becherglase bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst. Nach einigen Stunden schon hatte sich die Salmiaklösung stark gebläut und am folgenden Tage zeigten sich auf der Oberfläche derselben kleine zu Sternen gruppirte grüne Krystallnadeln, übrigens aber liess sich in den darauf folgenden Tagen nichts Bemerkenswerthes wahrnehmen. Als ich nach Verlauf von ungefähr zwei Monaten die Lösung wieder untersuchte, zeigte sie sich mit einer hellblauen Kruste bedeckt; auf dem Boden des Glases aber sah ich eine kleine Menge ziemlich grosser dunkelblauer Prismen, welche in noch grösserer Anzahl an den Kupferstreifen sassen. Die Krystalle besassen nach dem Herausnehmen aus der Flüssigkeit viel Glanz, wurden aber nach dem Abtrocknen bald matt und bedeckten sich mit einer dünnen

grünlichen Schicht. Eine vorläufige qualitative Untersuchung ergab, dass sie eine grosse Menge Kupferoxydul enthielten, etwas Kupferoxyd, ferner Chlor und Ammoniak; von Wasser wurden sie zersetzt.

Da Wärme die Einwirkung von Salmiak auf Kupfer möglicherweise unterstützen konnte, kochte ich die schon benutzte Salmiaklösung mit denselben Kupferstreifen, bis sich Ammoniak zu entwickeln begann. Die filtrirte Flüssigkeit schied während des Erkaltens zuerst kleine *weisse glänzende Krystallkörner* ab, nach diesen aber eine Menge der blauen Krystalle. Bei Wiederholung dieses Versuchs mit einer grössern Menge Kupfer und der von den Krystallen abgegossenen Salmiaklösung wurde die Anfangs blaue Flüssigkeit vollkommen farblos, bläute sich aber sofort, als sie filtrirt wurde. Bald nach dem Filtriren bildeten sich zuerst die weissen, und bei weiterem Erkalten auch die blauen Krystalle in grosser Menge. Nach vollständigem Erkalten der Flüssigkeit zeigten sich darin fast erbsengrosse weisse, sehr glänzende, glashelle und vollkommen ausgebildete Rhombendodekaëder, die aber zum Theil mit blauen Krystallen durchwachsen waren. Aus der Flüssigkeit herausgenommen färbten sie sich sofort etwas violett und verloren den Glanz. Nach einer vorläufigen Prüfung möglichst reiner weisser Krystalle, bestanden sie aus Kupferoxydul (ohne Kupferoxyd), Chlor und Ammoniak.

Die blaue, von den Krystallen abgegossene Flüssigkeit färbte sich sehr bald grün und schied dann auf der Oberfläche kleine würfelförmige Krystalle von prächtig smaragdgrüner Farbe ab.

Die weitere Untersuchung dieser drei Körper ergab Folgendes.

Das weisse Salz. Dieses Salz ist, wie aus den weiter unten angeführten Analysen hervorgeht, eine Verbindung von Kupferchlorür und Ammoniak. Aus den bisher gegebenen allgemeinen Andeutungen über die Bildung der erwähnten drei Verbindungen geht schon deutlich hervor, dass dieses Salz nur dann entsteht, wenn die Salmiaklösung viel Kupfer aufgelöst hat. Man erhitzt eine kaltgesättigte Salmiaklösung mit Kupfer (am besten eignen sich hierzu feine Kupferspähne oder durch Eisen aus Kupfervitriollösung gefälltes Kupfer) bis nahe zum Sieden, so lange als keine starke Ammoniakentwickelung bemerkbar ist. Die Lösung wird, selbst wenn sie ganz farblos war, beim Fil-

triren tief blau, oft bis zur Undurchsichtigkeit, und aus derselben scheiden sich, wenn sie sehr gesättigt ist, sofort kleine weisse Krystalle aus. Bei langsamer Abkühlung erhält man das Salz in grossen schön ausgebildeten Rhombendodekaëdern, gemengt mit Krystallen des blauen Salzes, von dem sie sich durch Auslesen trennen lassen. Die zuerst aus der noch heissen Lösung ausgeschiedenen kleinen Krystalle setzen sich rasch zu Boden; giesst man die überstehende Lösung, noch bevor sie blaue Krystalle abgesetzt hat, ab, so erhält man reines Salz, das durch wiederholtes Uebergiessen mit Alkohol von der Mutterlauge befreit werden kann. Selbst bei dem vorsichtigsten Trocknen zwischen Fliesspapier zersetzen sich diese kleinen Krystalle etwas an der Luft, sie absorbiren Sauerstoff und bedecken sich mit einer sehr dünnen bläulich-grünen oxydhaltigen Schicht; die grössern Krystalle werden an der Luft schnell etwas violett, doch ist diese Färbung nur ganz oberflächlich.

Am leichtesten erhält man das weisse Salz, wenn man die ursprüngliche siedende Lösung unmittelbar in die Hälfte ihres Volumens Wasser filtrirt; hierdurch wird der grösste Theil des blauen Salzes zersetzt, auch ein Theil des weissen, es scheidet sich gelbes Kupferoxydulhydrat aus; filtrirt man von Neuem, so scheiden sich aus der noch warmen Flüssigkeit beim Erkalten zahlreiche weisse Krystalle von ziemlicher Grösse und ohne alle Beimengung aus; diese werden am besten mit Alkohol gewaschen und zwischen Fliesspapier rasch getrocknet, wobei indessen das Mattwerden derselben nicht vermieden werden kann.

Das Salz wird von Wasser zersetzt, es färbt sich gelb; wird es längere Zeit mit heissem Wasser ausgewaschen, so wird der Rückstand allmählich braun und man erhält dann Reaction auf Kupferoxyd. Die Waschwässer reagiren ammoniakalisch und enthalten Chlor, dessen Menge sich allmählich vermindert. In Säuren ist es ohne Zersetzung nicht löslich; es löst sich in concentrirter heisser Salmiaklösung, doch wird diese Lösung blau in Folge der Einwirkung des Sauerstoffs der Luft. Bei 100° getrocknet verliert es selbst nach langer Zeit wenig an Gewicht, es verflüchtigt sich etwas Ammoniak und die Krystalle werden in Folge von Oxydation braun. Wird es stärker erhitzt, so entweicht nur Ammoniak, kein Salmiak, etwas Kupferchlorür und zurück bleibt ganz weisses Kupferchlorür. Das Salz enthält

kein Krystallwasser. Durch Alkohol wird es nicht zersetzt. Zur Analyse wurde das Salz in Salzsäure mit Zusatz von etwas Salpetersäure gelöst, das Kupferoxyd durch Kali gefällt. Zur Bestimmung des Chlors wurde es in reiner Salpetersäure gelöst. Das Ammoniak wurde aus salzsaurer Lösung mit Platinchlorid gefällt. Zu jeder Bestimmung wurde eine besondere Quantität Salz genommen.

Ich erhielt folgende Resultate:

0,566	Grm.	gaben	0,387	CuO	= 0,309	Cu	= 54,59	p. C.
0,9745	„	„	0,6695	„	= 0,534	„	= 54,79	„
0,5075	„	„	0,344	„	= 0,274	„	= 53,99	„
0,6485	„	„	0,438	„	= 0,350	„	= 53,97	„
0,385	„	„	0,483	ClAg	= 0,115	Cl	= 29,87	„
0,355	„	„	0,444	„	= 0,110	„	= 30,98	„
0,352	„	„	0,4338	„	= 0,107	„	= 30,4	„
0,6405	„	„	0,5185	Pt	= 0,089	NH_3	= 13,895	„

Die Mittelzahlen dieser Resultate sind:

Cu = 54,31 p. C.
Cl = 30,38 „
NH_3 = 13,895 „

Daraus berechnet sich die Formel:

$$Cu_2Cl + NH_3,$$

welche fordert:

Cu = 54,7
Cl = 30,63
NH_3 = 14,67

Da die Krystalle oberflächlich immer etwas oxydirt sind, und eine Spur Ammoniak verloren haben, so werden sich daraus die geringen Differenzen erklären, welche einige Analysen ergeben.

Becquerel (Gmelin, Lehrb., 5te Aufl., III. 425) hat „auf galvanischem Wege durch Einwirkung von Kupfer auf Salmiaklösung theils Anfangs wasserhelle, dann amethystroth werdende Octaëder, theils sechsseitige Säulen, theils erst farblose, dann gelbe Krystalle von abweichender Form erhalten, aus welchen Wasser den Salmiak auszieht". Dasselbe Salz erhielt er bei Einwirkung des Kupfers auf Salmiaklösung an der Luft, hielt es aber für *Kupferchlorürsalmiak*. Nach den im Vorstehenden

angeführten Reactionen des Kupferchlorür-Ammoniaks sind die Becquerel'schen Krystalle wahrscheinlich das von mir untersuchte *Kupferchlorür-Ammoniak.*

Dieses Salz bildet sich stets, wenn Kupfer im Ueberschuss bei Luftzutritt vorhanden ist; die letztere Bedingung ist zur Zersetzung des Salmiaks durch Kupfer überhaupt unerlässlich. Um dies bestimmt nachzuweisen, erhitzte ich gesättigte Salmiaklösung und Kupferspähne in einem verschlossenen Kolben, aus dem ein langes Rohr unter Wasser geleitet war, so dass kein Luftzutritt stattfinden konnte. Beim Erhitzen entwickelten sich, nachdem die atmosphärische Luft ausgetrieben war, nur noch Wasserdämpfe. Die Salmiaklösung blieb während des ganzen Versuchs farblos. Zuletzt liess ich das Sperrwasser in den Kolben zurücksteigen und diesen vollständig erkalten. Es schied sich kein Kupferoxydul aus, doch hatte sich eine sehr kleine Menge weisser Krystalle gebildet, welche sich leicht als Kupferchlorür-Ammoniak erkennen liessen. Es hatte also ein Theil der dem Kupfer adhärirenden und in der Salmiaklösung befindlichen Luft hingereicht, um diese kleine Menge zu bilden. Die Reaction lässt sich, angenommen, dass Kupfer im Ueberschuss vorhanden ist, einfach so ausdrücken:

$$2Cu + ClNH_4 + O = Cu_2Cl, NH_3 + HO.$$

Durch Auflösen dieses weissen Salzes in concentrirter Salzsäure und Erkalten hoffte ich den *Kupferchlorür-Salmiak* zu erhalten. Ich löste eine Partie weisser, oberflächlich etwas oxydirter Krystalle in möglichst wenig concentrirter heisser Salzsäure und verschloss das Glas. Nach dem Erkalten hatte die braune Lösung weisse Krystalle abgesetzt, welche sich an der Luft etwas bräunten, beim Erhitzen nur Salmiak, *kein Ammoniak,* gaben, mit Zurücklassung von Kupferchlorür. Sie zersetzten sich mit Wasser und wurden gelb; durch Alkohol wurden sie nicht verändert. Die Analyse derselben ergab 48,44 p. C. Kupfer. Aus dieser einzigen Analyse, welche ich angestellt habe, würde sich die Formel berechnen:

$$3Cu_2Cl + 2ClNH_4,$$

welche 47,1 Kupfer verlangt.

Ausserdem hatte sich eine ziemliche Menge Kupferchlorid-Salmiak gebildet. Einige Versuche, die Verbindung $Cu_2Cl, ClNH_4$ darzustellen, waren erfolglos.

Blaues Salz. Dieses Salz ist deswegen besonders interessant, weil es bei seinem hohen Gehalt an Kupferchlorür eine tief dunkelblaue Farbe besitzt. Dasselbe ist, wie aus den Analysen hervorgeht, eine Verbindung von Kupferchlorür-Ammoniak mit Kupferchlorid-Ammoniak und Wasser. Es entsteht aus der Flüssigkeit, welche Kupferchlorür-Ammoniak gelöst enthält, wenn diese mit Luft in Berührung kommt. Die Lösung wird schon während des Erhitzens beim Umrühren blau, beim Filtriren färbt sie sich noch dunkler. Aus sehr gesättigten Lösungen scheidet sich das Salz in langen dünnen aber gut ausgebildeten Prismen ab. Aus Lösungen, welche wenig davon enthalten, bildet es sich sehr langsam, aber dann in sehr schönen, regelmässig ausgebildeten grossen Krystallen*). Eben so erhält man sie sehr schön, wenn man Salmiaklösung und Kupfer bei gewöhnlicher Temperatur lange auf einander einwirken lässt; hierbei entsteht nur eine sehr kleine Menge Kupferchlorür-Ammoniak, welches sehr fest am Kupfer haftet. Die Haufwerke der blauen Krystalle, welche sich aus sehr gesättigten Lösungen ausscheiden und aus langen aber dünnen Prismen bestehen, zersetzen sich an der Luft sehr schnell, sie überziehen sich mit einer bläulich-grünen Schicht und verlieren dann allen Glanz; die Ursache hiervon liegt besonders darin, dass sie von der anhängenden Mutterlauge nicht befreit werden können; Pressen zwischen Fliesspapier hilft nicht viel. Durch Wasser und Alkohol werden sie zersetzt, in Salmiaklösung lösen sie sich ziemlich bedeutend und werden durch dieselbe auch theilweise zersetzt. Zu den Analysen benutzte ich besonders die grössern Krystalle, welche ich einzeln mit Fliesspapier trocknete. Gut getrocknet sind die Krystalle an der Luft ziemlich beständig, doch werden sie immer matt und nach längerer Zeit auch oberflächlich zersetzt durch Verlust von Wasser, Ammoniak und Absorption von Sauerstoff.

Die Krystallform des Salzes konnte durch Messung nicht

---

*) Die schönsten Krystalle erhielt ich in zwei Versuchen, in denen ich kalt gesättigte Salmiaklösung angewendet hatte. Es war nur wenig Kupfer aufgelöst worden; die Flüssigkeit war aber ziemlich blau. Nach länger als 24 Stunden hatten sich bei starker Abkühlung über 1½ Cent. lange und mehrere Millimeter dicke Krystalle gebildet, von ganz regelmässigen Formen.

bestimmt werden; die Grösse und regelmässige Ausbildung der Krystalle aber erlaubte, dieselben approximativ zu bestimmen. Sie scheinen rhombisch zu sein; sie bilden grade vierseitige Prismen, welche mit einer vierflächigen Pyramide, deren Flächen über den Kanten des Prismas liegen, combinirt sind; sehr häufig sind die Prismenkanten paarweise oder auch alle abgestumpft, eben so die Polkanten. Uebrigens waren einzelne der grössten Krystalle inwendig hohl und an den innern Seiten dann auch zersetzt.

Das Salz wird von Wasser und Alkohol zersetzt. Wird es mit Wasser gekocht, so scheidet sich Kupferoxydul und ein gelbgrünes Pulver ab, während vom Wasser Salmiak und Ammoniak ausgezogen werden. In Säuren ist es ohne Zersetzung nicht löslich. An der Luft geglüht giebt es etwas Wasser, Salmiak, Ammoniak und als Rückstand Kupferchlorür. Bei 100° getrocknet verliert es Wasser und vielleicht auch Spuren von Ammoniak; die Krystalle werden dann dunkelbraun. Das Pulver frischer Krystalle ist violett, wird aber nach längerem Stehen an der Luft grünlich.

Die Analysen wurden wie die des Kupferchlorür-Ammoniaks ausgeführt. Das Wasser bestimmte ich aus dem Verlust. Es wurden aber Produkte von verschiedenen Bereitungen analysirt.

Erhalten wurden folgende Resultate:

0,630	Grm.	Salz gab.	CuO	=0,370	Grm.	=0,295	Cu	=45,38	p. C.
0,748	„	„ „	„	=0,4305	„	=0,344	„	=46,01	„
1,151	„	„ „	„	=0,657	„	=0,524	„	=45,48	„
0,2835	„	„ „	ClAg	=0,387	„	=0,096	Cl	=34,21	„
0,437	„	„ „	Pt	=0,4325	„	=0,074	NH_3	=16,93	„
0,385	„	„ „	„	=0,367	„	=0,063	„	=16,37	„

Die Mittelzahlen sind:

$$Cu = 45,62$$
$$Cl = 34,21$$
$$NH_3 = 16,65$$

Daraus lässt sich die Formel berechnen:

$$Cu_2Cl, NH_3 + CuCl, NH_3 + HO,$$

welche verlangt:

Cu	=	45,54
Cl	=	33,90
NH_3	=	16,26
HO	=	4,3

Beim vorsichtigen Trocknen unter 100° gaben 0,5625 Grm. Substanz 0,020 Wasser, also 3,5 p. C.

Die Bildung dieses Salzes ist leicht zu erklären. Wenn die Kupferchlorür-Ammoniak enthaltende Lösung vom Kupfer abgegossen, also eine weitere Aufnahme von diesem verhindert, dagegen aber der Zutritt von Sauerstoff nicht gehindert wird, so nimmt die Lösung Sauerstoff auf; es bildet sich etwas Kupferchlorid und Kupferoxyd, und durch Zersetzung dieses letztern mit Salmiak wieder Kupferchlorid-Ammoniak, welches mit Salmiak verbunden in Lösung bleibt, und Wasser. Die Reaction lässt sich etwa durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$2Cu_2Cl, NH_3 + O = Cu_2Cl, NH_3 + CuCl, NH_3 + CuO.$$
$$CuO + 2ClNH_4 = CuCl, NH_3 + ClNH_4 + HO.$$

Die Formel $CuCl, NH_3 + ClH_4N$ ist in der That die Formel des im Eingange erwähnten schön grünen Salzes.

Löst man das dunkelblaue Salz in Salzsäure oder Salpetersäure in der Wärme auf, so entsteht die Verbindung $CuCl, ClNH_4 + 2HO$, welche sich nach dem Erkalten in schönen hellblauen Krystallen absetzt. Dieses Salz ist von Mitscherlich, Cap und Henry, Vogel etc. schon genügend untersucht, so dass ich mich auf die Resultate der Analyse beschränke.

		Ber.		Gef.		
Cu	= 31,7	22,86	23,52	p. C.	23,19
2Cl	= 71,0	54,20	50,80	„	—
NH_4	= 18,0	12,97	12,67	„	—
2HO	= 18,0	12,97	—		—

Grünes Salz. Dieses Salz ist durch seine schön grüne Farbe ausgezeichnet. Es existirt fertig gebildet in der Mutterlauge von den blauen Krystallen, wie schon gezeigt worden ist, es bildet sich aber auch noch weiter, wenn man die Mutterlauge an der Luft stehen lässt; diese färbt sich von oben herein grün, so dass sie zwei Schichten zeigt, von denen die untere blau, die obere schön grün ist; allmählich wird sie ganz grün. Sal-

miaklösungen, welche mehrere Male zur Darstellung des blauen Salzes angewendet worden sind, enthalten schon ziemlich viel vom grünen Salze in Auflösung, so dass sie bläulich-grün aussehen und nach kurzer Zeit eine Menge Krystalle absetzen. Aus solchen gesättigten Lösungen kann man das Salz in ziemlich grossen, schön ausgebildeten Würfeln erhalten, wenn man bei niedriger Temperatur krystallisiren lässt. Gewöhnlich scheidet es sich in kleinen Würfeln ab, welche auf der Oberfläche schwimmen.

Die grössern Krystalle sind dunkelgrün, äusserst glänzend, die kleinern lebhaft grün und ganz durchsichtig, alle aber sind regelmässig ausgebildete Würfel. Durch Behandlung mit Wasser werden sie in ein blaues, später gelblich-grünes Pulver verwandelt. Das Wasser löst etwas Chlorkupfer, zieht Ammoniak und Salmiak aus; Alkohol wirkt ähnlich, aber in geringerem Grade, so dass sie mit kaltem Alkohol unbedenklich gewaschen werden können. In Säuren sind sie ohne Zersetzung nicht auflöslich. Bei 100° verlieren sie gar nichts an Gewicht und bleiben vollkommen unverändert. Geglüht entwickeln sie Ammoniak, Salmiak und lassen, als Rückstand Kupferchlorür.

Die Analyse ausgesuchter und von anhängendem Salmiak ganz freier Krystalle des Salzes ergab folgende Zahlen:

0,4575 Grm. gaben	CuO	= 0,137 Grm.	= 0,109 Cu	= 23,82 p. C.
0,582 „ „	CuO	= 0,170 „	= 0,136 „	= 23,37 „
0,3075 „ „	$ClAg$	= 0,6305 „	= 0,156 Cl	= 50,73 „
0,3345 „ „	Pt	= 0,460 „	= 0,080 NH_3	= 23,916 „

Aus diesem lässt sich die Formel ableiten:

$$CuCl, NH_3 + ClNH_4,$$

welche verlangt:

$$\begin{aligned} \check{C}u &= 23,02 \\ 2Cl &= 51,56 \\ NH_3 + NH_4 &= 25,42 \end{aligned}$$

In verdünnter heisser Salzsäure gelöst giebt das Salz *Chlorkupfer-Salmiak,* wie das vorige, eben so, wenn es in verdünnter Salpetersäure gelöst wird.

Die Kupfersalze, welche als Produkte der Einwirkung von Salmiak, Kupfer und Luft gefunden wurden, sind:

Kupferchlorür-Ammoniak $= Cu_2Cl, NH_3$,
Kupferchlorid-Ammoniak $= Cu_2Cl, NH_3 + CuCl, NH_3 + HO$
Kupferchlorid-Ammoniak-Salmiak $= Cu_2Cl, NH_3 + ClNH_4$.

Die bei der ersten Einwirkung gebildeten und auf der Oberfläche schwimmenden Krystallnadeln zeigten sich bei der Prüfung als etwas chlorkupferhaltiger Salmiak.

Ueber die Entstehung des Braunschweiger Grüns. Es gilt nun nachzuweisen, ob und auf welche Art sich aus diesen Verbindungen das Braunschweiger Grün darstellen lässt. Besonders wichtig hierbei schien mir das blaue Salz und die blaue Kruste, welche sich bei jeder Behandlung des Kupfers mit Salmiak bildet; sie musste nothwendig ein Zersetzungsprodukt aus dem dunkelblauen Salze sein, denn dieses lieferte in Salmiak gelöst und anhaltend gekocht, wobei viel Ammoniak entwich, ebenfalls ein blaues Pulver. Lässt man ersteres nach der Bereitung mit der anhängenden Mutterlauge an der Luft nur einige Zeit stehen, so giebt es ein hellblaues Pulver. In allen den genannten Fällen verwandelt sich das Kupferchlorür des Salzes in Kupferchlorid und Kupferoxyd. Wird nun dieses blaue Pulver, auf welche Weise es auch erhalten sein mag, mit heissem Wasser ausgelaugt, so liefert es zuletzt ein blau-grünes Pulver von dem Ansehen des Braunschweiger Grüns. Das Wasser löst Chlorkupfer, Ammoniak und Salmiak auf, doch sind nur die ersten Wässer stark blau gefärbt. Ich setzte die Auswaschung mit heissem Wasser so lange fort, bis ich eine nur sehr schwache Reaction auf Chlor erhielt; dann wurde das Pulver getrocknet und analysirt. Zur Vergleichung habe ich das Produkt aus den blauen Krusten und das aus dem zersetzten dunkelblauen Salze besonders analysirt.

Das weisse Salz erzeugt, wenn es gerieben mit etwas Wasser angefeuchtet wird, durch Oxydation eine blaugrüne Verbindung, aus welcher Wasser Ammoniak, Salmiak und Kupferchlorid auszieht, während eine Substanz, ganz von dem Ansehen des Braunschweiger Grüns, zurückbleibt; ich habe sie nicht analysirt. Ein ähnliches Produkt erhält man aus dem grünen Salze durch Behandlung mit Wasser, bis die Reaction auf Chlor kaum bemerkbar ist. —

Die Analysen der beiden Grün, welche I. aus den blauen

Krusten, II. aus den verwitterten blauen Krystallen dargestellt waren, führten zu folgenden Resultaten:

I. Lufttrocken.

0,977 Grm. gaben 0,5158 CuO = 0,412 Cu = 42,17 p. C.
0,310 „ „ 0,169 ClAg = 0,042 Cl = 13,55 „

Bei 100° getrocknet.

0,4175 Grm. wogen nach mehrstündigem Trocknen 0,378 Grm., sie hatten also 0,0395 Wasser verloren = 9,48 p. C.

Diese 0,378 Grm. gaben CuO = 0,287 = 0,229 Cu = 60,58 p. C.

0,168 Grm. ebenfalls bei 100° getrocknet gaben ClAg 0,099 = 0,024 Cl, also 14,28 p. C.

II. Lufttrocken.

1,0345 Grm. gaben 0,774 CuO = 0,567 Cu = 54,81 p. C.
0,4735 „ „ 0,296 ClAg = 0,080 Cl = 16,9 „

Bei 100° getrocknet.

1,1955 Grm. verloren 0,0235, also 1,9 p. C. an Gewicht.

0,832 Grm. dieser getrockneten Substanz gaben 0,631 CuO = 0,511 Cu oder 61,418 p. C.

0,340 Grm. dieser getrockneten Substanz gaben 0,2135 ClAg = 0,053 Cl, also 15,6 p. C.

Aus diesen Zahlen berechnet sich für I.:

Nicht getrocknet	CuCl = 25,65	p. C.
	CuO = 37,60	„
	HO = 36,75	„
Getrocknet	CuCl = 27,03	„
	CuO = 59,9	„
	HO = 13,07	„

Für II.:

Nicht getrocknet	CuCl = 31,99	p. C.
	CuO = 49,744	„
	HO = 18,266	„
Getrocknet	CuCl = 29,53	„
	CuO = 59,6	„
	HO = 10,87	„

Diese Resultate entsprechen den Formeln:

I. Nicht getrocknet $CuCl + 3CuO + 10HO$.
Getrocknet $CuCl + 3CuO + 3HO$.
II. Nicht getrocknet $CuCl + 3CuO + 4HO$.
Getrocknet $CuCl + 3CuO + 3HO$.

Auf die Formeln der nicht getrockneten Verbindung ist nach meinem Dafürhalten kein Werth zu legen, da man nach kürzerem oder längerem Trocknen verschiedene Mengen Wasser finden wird; doch ist das Verhältniss von $CuCl : CuO = 1 : 3$ constant. Nach den Analysen von Proust hat man dem Körper allgemein die Formel $CuCl, 3CuO + 4HO$ gegeben.

Die Bildung des hellblauen Pulvers, aus welchem das Grün durch Auswaschen entsteht, aus den blauen Krystallen lässt sich einfach durch die Gleichung ausdrücken:

$$Cu_2Cl, NH_3 + CuCl, NH_3 + HO + O = 2(CuCl, NH_3) + CuO + HO.$$

Die Zersetzung dieses Pulvers durch Waschen mit Wasser in Braunschweiger Grün lässt sich schwerlich durch eine einfache Gleichung bezeichnen.

XLIV.
Ueber das Didym und seine wichtigsten Verbindungen.

Von

C. Marignac.

(*Ann. de chim. et de phys.* 3. *Ser.* *XXXVIII*, 148.)

Seit der 1841 von Mosander gemachten Entdeckung des Didyms im Cerit ist keine wichtige Arbeit über die Verbindungen dieses Metalls erschienen, und unsre Kenntnisse von demselben beschränken sich fast nur auf die sehr kurzen Angaben, welche der Entdecker selbst gegeben hat. H. Watts*) veröffentlichte

*) *Quart. Journ. of the Chem. Soc. of London, II.* 140.

1849 eine Notiz über die Trennung des Cers, Didyms und Lanthans; aber er giebt nur beiläufig die Eigenschaften einiger Didymverbindungen und insbesondere des Oxyds an. In einer zu derselben Zeit veröffentlichten Abhandlung*) über die Atomgewichte dieser Metalle beschäftigte ich mich auch mit ihrer Trennung und ich beschrieb die Krystallform des schwefelsauren Didyms. Die meisten der übrigen Verbindungen wurden jedoch nicht beschrieben.

Ich glaubte, dass es von Interesse sei, auch diese zu untersuchen und besonders vergleichungsweise die entsprechenden Verbindungen des Lanthans, welche wohl besser, aber bei weitem noch nicht hinreichend bekannt sind. Vielleicht ist es möglich, eine Methode aufzufinden, mittelst welcher sich diese beiden Metalloxyde besser trennen lassen, als nach der bis jetzt bekannten, die keine quantitative Scheidung gestattet. Ich habe immer zuerst die Didymverbindungen untersucht, über welche positive Kenntnisse vollständig fehlen und ich hoffe später auch auf die entsprechenden Verbindungen des Lanthans, über welche noch Ungewissheit herrscht, zurückzukommen.

Dieser erste Theil meiner Arbeit umfasst nur einige der wichtigsten Verbindungen. Obwohl ich für diese Untersuchungen neue Mengen der im Cerit enthaltenen Oxyde darstellen musste, so habe ich doch dem, was ich in meiner frühern Abhandlung über diesen Gegenstand gesagt habe, nichts Wichtiges hinzuzufügen. Ich habe es nur für vortheilhafter gefunden, vor der Trennung des schwefelsauren Lanthans und Didyms durch Krystallisation, eine erste, allerdings sehr unvollkommene Scheidung ihrer Oxyde vorzunehmen, indem man sie in einem ziemlich grossen Ueberschuss von Salpetersäure auflöst und in dieser sauren Lösung durch Oxalsäure mehrere successive Niederschläge erzeugt. Die ersten Fällungen sind viel mehr ins Rosenrothe gefärbt und reicher an Didym, als die letztern, und die Trennung der schwefelsauren Salze erfolgt viel rascher, wenn eins der Oxyde im Verhältniss zum andern schon in grossem Ueberschuss vorhanden ist.

---

*) *Ann. de chim. et de phys.* 3. *Ser.* *XXVIII*, 209. Dies. Journ. XLVIII, 406.

Zunächst muss ich auf die Bestimmung des Atomgewichts des Didyms zurückkommen und an das Verfahren erinnern, durch welches ich es feststellen zu können glaubte, nämlich durch Analyse des schwefelsauren Didyms. Ein bestimmtes Gewicht des gut getrockneten Salzes wurde mit der Lösung eines bekannten Gewichts Chlorbaryum versetzt, das sehr wenig mehr betrug, als das zur genauen Zersetzung erforderliche. Der gefällte schwefelsaure Baryt wurde gesammelt, gewaschen, geglüht und gewogen. Die Lösung und die Waschwässer wurden concentrirt und dann durch Schwefelsäure die geringe Menge überschüssigen Baryts gefällt. Aus diesem zweiten sehr kleinen und leicht auszuwaschenden Niederschlage liess sich das Gewicht des überschüssigen Chlorbaryums und demzufolge auch des zur genauen Zersetzung des schwefelsauren Didyms angewendeten berechnen. Ich glaubte auf diese Weise den Fehler zu vermeiden oder zu vermindern, welcher dadurch entsteht, dass der erste Niederschlag von schwefelsaurem Baryt, selbst nach langem Auswaschen, immer Didymoxyd zurückhält.

Seit dieser Zeit angestellte Versuche, dieselbe Methode zur Aequivalentbestimmung andrer Oxyde anzuwenden, führten mich zu so unannehmbaren Resultaten, dass ich mich von der Ungenauigkeit dieser Methode überzeugen musste; die Ursache liegt darin, dass der schwefelsaure Baryt, welcher durch die Fällung eines schwefelsauren Salzes mit Chlorbaryum erhalten wird, *selbst bei Ueberschuss des letztern*, eine sehr merkliche Menge des löslichen Sulfats mit fortreisst und trotz des Auswaschens zurückhält.

Ich habe früher die Gegenwart des Didymoxyds in diesem Niederschlage nachgewiesen und erwähnt, dass das Gewicht des erhaltenen schwefelsauren Baryts immer höher war, als das aus dem angewendeten Chlorbaryum berechnete; aber ich dachte nicht, dass es schwefelsaures Didym sein könnte, welches dieses Salz nach dem Kochen der mit überschüssigem Chlorbaryum gemengten Lösung enthielt. Ich konnte dies nachweisen, indem ich den schwefelsauren Baryt nach dem Glühen lange mit Salpetersäure kochte.

Durch die von mir befolgte Methode erhielt ich wohl genau das Gewicht des angewendeten Chlorbaryums, aber nicht des schwefelsauren Didyms, denn von dem Gewicht des letztern

Salzes hätte die Menge abgerechnet werden müssen, welche vom schwefelsauren Baryt zurückgehalten wurde. Man könnte streng genommen in die Berechnung der Resultate eine Correction einführen, welche den Fehler eliminirt, wenn man annimmt, dass der Ueberschuss des schwefelsauren Baryts, verglichen mit dem Gewicht des angewendeten Chlorbaryums, genau das Gewicht des zurückgehaltenen schwefelsauren Didyms repräsentirt. Obwohl nun auch diese Correction nicht absolut genau ist, so versuchte ich doch, sie auf die in meiner ersten Abhandlung mitgetheilten vier Versuche anzuwenden, und es ist zu bemerken, dass die Resultate dieser Versuche viel besser mit einander stimmen, als es anfangs schien. Ich finde für das Aequivalent des schwefelsauren Didyms*):

	Frühere Resultate.	Verbesserte Resultate.
	1210,4	1197,4
	1206,9	1201,5
	1218,7	1201,5
	1219,9	1197,0
Mittel	1214,0	1199,4

Ich musste diese Bestimmungen durch andere Methoden zu controliren suchen.

Das schwefelsaure Didymoxyd konnte auch dazu dienen, indem man nicht die Schwefelsäure, sondern das Didymoxyd bestimmt. Die Bestimmung kann mit ziemlich grosser Genauigkeit ausgeführt werden, wenn man das Oxyd mit oxalsaurem Ammoniak fällt. Das oxalsaure Didymoxyd ist in einer neutralen Flüssigkeit vollkommen unlöslich, lässt sich leicht auswaschen und hält keine Schwefelsäure zurück. Um es in Didymoxyd zu verwandeln, genügt es, dasselbe nach dem Rösten hinreichend stark zu glühen, um das Superoxyd zu zersetzen, welches sich in höherer Temperatur immer bildet. Man kann dies mittelst einer sehr starken Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge erreichen; sicherer ist es aber, noch in einem Glühofen zu erhitzen. Uebrigens erkennt man, dass hinreichend hohe Tem-

*) Der nämliche Fehler trifft auch meine Aequivalentbestimmungen des Cers und Lanthans, welche aller Wahrscheinlichkeit nach zu hoch sind. Einige Versuche haben mir bewiesen, dass sie reducirt werden müssen und dass sie sich wahrscheinlich der Zahl 575 nähern, welche vor der Entdeckung Mosander's als Aequivalent des Cers galt.

peratur angewandt wurde, wenn das Didymoxyd vollkommen weiss ist.

Diese Methode lieferte folgende Resultate:

Sulfat.	Oxyd.	p. C.	Aequivalent des Oxyds.
2,207	1,285	= 58,22	696,8
3,094	1,802	= 58,24	697,4
3,071	1,790	= 58,29	698,7
3,418	1,993	= 58,31	699,3
2,402	1,400	= 58,29	698,6
	Mittel	= 58,27	698,2

Das Aequivalent suchte ich ferner durch Analyse des Chlordidyms zu bestimmen; dieses für einige Metalle so bequeme Verfahren bietet hier eine Schwierigkeit dar, welche seine Genauigkeit ein wenig vermindert. Ich habe kein wasserfreies Chlorür darstellen können, das sich ohne Rückstand in Wasser gelöst hätte. Eine neutrale Lösung verliert durch Verdampfen bis zur Trockne einen sehr grossen Theil Salzsäure; das trockne Chlorür lässt beim Auflösen in Wasser einen reichlichen, krystallinischen, weissen Rückstand, welcher ein Oxychlorür zu sein scheint. Man kann diesen Rückstand allerdings auf einem Filter sammeln, um das Gewicht des analysirten Chlorürs daraus abzuleiten; aber es ist zweifelhaft, ob man so ein vollkommen genaues Resultat erhält. Nach dem Austrocknen bei 100° enthält dieser Rückstand noch Wasser, welches in dieser Verbindung während der Schmelzung des Chlorürs nicht existirte und es ist möglich, dass sie beim Erhitzen eine theilweise Zersetzung erleidet. Man kann allerdings die Menge des Oxychlorürs sehr vermindern, indem man das Chlorür entweder in einem Strome Chlorwasserstoffgas trocknet und schmilzt, oder es mit reinem Salmiak gemengt im Platintiegel schmilzt. Trotz dieser Vorsichtsmaassregeln erhielt ich beim Lösen in Wasser immer einen sehr merklichen Rückstand von Oxychlorür.

Zufolge dieses Umstandes habe ich das Gewicht des analysirten Chlorürs nicht in die Berechnung des Aequivalents aufgenommen. Indem ich das Chlor mit salpetersaurem Silber, das überschüssige Silber durch Salzsäure, dann das Didymoxyd mit oxalsaurem Ammoniak fällte, ergab mir die Vergleichung der Gewichte des Chlorsilbers und Didymoxyds das Aequivalent des letztern. Ich erhielt folgende Zahlen:

	I.	II.	III.
Gewicht des geschmolz. Chlordidyms	6,023	2,946	3,538
Unlöslicher Rückstand geglüht	0,139	0,030	0,151

	I.	II.	III.
Analysirtes Chlorür	5,884	2,916	3,387
Chlorsilber	10,058	5,029	5,844
Didymoxyd	3,946	1,960	2,276
Aequivalent des Didymoxyds	703,5	698,9	698,3

Das Mittel dieser Zahlen würde 700,2 sein; es stimmt ziemlich gut mit der, welche die Analysen des schwefelsauren Salzes ergaben. Daher nahm ich die Zahl 700, welche sehr nahe das Aequivalent des Didymoxyds ausdrückt; die Zahl 600 wäre demnach das Aequivalent des Didyms.

Berechnet man nach dieser Zahl das Gewicht des Didyms, so findet man für die Resultate der im Vorstehenden angegebenen Analysen in 100 Chlorür:

		Ber.	Gef.		
Chlor	443,2	42,48	42,25	42,62	42,63
Didym	600,0	57,52	57,48	57,61	57,59
	1043,2	100,00	99,73	100,23	100,22

Ich gehe jetzt auf die Eigenschaften des Didyms und einige seiner Verbindungen über.

Didym.

Ich stellte dieses Metall dar durch Erhitzen von Kalium mit überschüssigem Didymchlorür in einer an dem einen Ende verschlossenen Porzellanröhre; das Didymchlorür wurde vorher mit Salmiak geschmolzen.

Die Substanz war mehr schlackenartig als geschmolzen, obschon hinreichend starke Hitze angewendet worden war; durch kaltes Wasser wurden daraus Chlorkalium und Chlordidym aufgelöst; es blieb eine pulvrige, grauliche Substanz zurück, von welcher aus sich fortwährend Wasserstoffblasen entwickelten. Es war leicht, darin ein Gemenge eines grauen metallischen und eines krystallinischen graulich-weissen Pulvers, wahrscheinlich Oxychlorür, zu erkennen. Letzteres liess sich durch Schlämmen nicht beseitigen, so dass eine Reinigung und eine Bestimmung des spec. Gew. des Metallpulvers nicht möglich war. Wurde es in die Flamme einer Spirituslampe geworfen, so erzeugte jedes

Metalltheilchen einen lebhaften Funken, denen ähnlich, welche die Verbrennung des Eisens in Sauerstoff begleiten.

In einem dieser Versuche fand ich mitten in dieser pulvrigen Masse zwei kleine Metallkörner, welche wahrscheinlich im Augenblicke der Reaction des Kaliums auf Chlordidym geschmolzen waren; sie zeigten eisengraue Farbe, mit ziemlich lebhaftem Glanz auf den Bruchflächen, den sie aber bald verloren; unter dem Hammer platteten sie sich etwas ab, zerfielen hierauf aber in Stücke. Eins dieser Stücke, auf Kohle vor dem Löthrohre erhitzt, zeigte keine Schmelzung; nach einiger Zeit war es in eine zerreibliche Oxydmasse verwandelt, ohne dass es ein besonderes Phänomen der Verbrennung zeigte. An der Luft schienen sich diese Stücke in der Kälte nicht merklich zu verändern; dennoch waren sie am folgenden Tage in eine flockige Oxydmasse verwandelt, vielleicht durch den Einfluss des atmosphärischen Sauerstoffs.

Aus diesem scheint hervorzugehen, dass das Didym im pulverförmigen Zustande kaltes Wasser zersetzen kann, nicht aber im geschmolzenen. In jedem Falle bewirkt der Zusatz einer Säure eine lebhafte Entwicklung von Wasserstoff.

Didymoxyd.

Es scheint nur ein einziges Oxyd zu geben, welches die Rolle einer Basis spielt, denn das Hyperoxyd, von dem später die Rede sein wird, löst sich in den Säuren nur unter Sauerstoffverlust.

Man erhält dieses Oxyd leicht durch Glühen des salpetersauren, oxalsauren, kohlensauren Salzes oder des durch kaustische Alkalien gefällten Hydrats. Es ist nur dann braun, wenn es noch Hyperoxyd enthält. Durch starkes Glühen wird es ganz weiss. Der Wasserstoff ist in der Rothglühhitze ohne Einwirkung auf dasselbe und verändert seine weisse Farbe gar nicht. Sobald es einmal in Oxyd verwandelt worden ist, oxydirt es sich nicht höher und bräunt sich nicht bei gelindem Glühen an der Luft oder beim Schmelzen mit Salpeter; setzt man aber Salpetersäure hinzu und glüht es dann gelind, so nimmt es eine dunkelbraune Farbe an, welche bei stärkerem Glühen wieder verschwindet.

Es ist eine sehr starke Base, obwohl es in dieser Beziehung noch unter dem Lanthanoxyd steht; selbst nach sehr starkem Glühen löst es sich mit bedeutender Temperaturerhöhung und ohne Gasentwicklung in den verdünntesten Säuren leicht auf. Es löst sich eben so in den Salmiaksalzen beim Sieden unter Entwicklung von Ammoniak. Es zieht an der Luft sehr begierig Kohlensäure an. Wasser verwandelt es bei Anwendung von Wärme allmählich in Hydrat; die vollständige Umwandlung erfolgt indessen nur nach zwei bis drei Tagen.

Das Didymoxydhydrat, aus der Lösung des Chlorürs durch Ammoniak oder Kali gefällt, ist gelatinös und der Thonerde ähnlich, aber mit sehr blass-rosenrother Färbung. Es ist fast unmöglich, dasselbe durch Auswaschen von anhängendem Chlorür gänzlich zu befreien. Beim Austrocknen zieht es sich sehr zusammen und wird röthlich-grau. Nach dem Trocknen zuerst in der Leere, dann bei 100° verlor es durch Glühen 15 p. C. an Gewicht. Dasselbe ist somit ein Hydrat mit 1 Aeq. Wasser.

DiO	700,0	86,15
HO	112,5	13,85
	812,5	100,00

Während des Trocknens hatte es wahrscheinlich etwas Kohlensäure absorbirt.

Die Didymoxydsalze sind im Allgemeinen rein rosenroth gefärbt, wie das schwefelsaure Salz, oder etwas violett, wie das salpetersaure in concentrirter Lösung. Kaustische Alkalien fällen daraus gelatinöses Hydrat; die kohlensauren und doppelkohlensauren Alkalien fällen kohlensaures Didymoxyd, welches im Ueberschuss dieser Reagentien vollständig unlöslich ist. Schwefelammonium schlägt gleichfalls ein wasserhaltiges Produkt nieder. Kohlensaurer Baryt fällt das Didymoxyd aus seinen Salzen in der Kälte langsam, aber vollständig; eben so oxalsaures Ammoniak in neutraler Lösung; Oxalsäure allein fällt es fast vollständig, wenn die Lösung keinen grossen Ueberschuss an starker Säure enthält. Schwefelsaures Kali, Natron und Ammoniak bilden in concentrirten Lösungen sofort und in verdünnten nach einiger Zeit Niederschläge von schwefelsauren Doppelsalzen, die röthlich-weiss gefärbt sind, wenig löslich in Wasser, noch weniger in einem Ueberschuss dieser Reagentien, ohne jedoch darin vollkommen unlöslich zu sein; das schwefelsaure Didymoxyd-Natron

ist unter diesen dreien am wenigsten löslich. Phosphorsäure und Arsensäure bilden beim Sieden in Säuren wenig lösliche Niederschläge.

Das Didymoxyd färbt vor dem Löthrohre Borax und Phosphorsalz sehr blass rosenroth, ähnlich wie eine sehr kleine Menge Manganoxyd. Kohlensaures Natron wird nicht gefärbt.

Didymhyperoxyd.

Wenn Didymoxyd nicht sehr stark geglüht worden ist, so zeigt es eine röthlich-braune, mehr oder weniger dunkle Farbe. Es ist dann im Zustande des Hyperoxyds, löst sich in Sauerstoffsäuren nur unter Verlust von Sauerstoff, in Salzsäure unter Chlorentwicklung. Uebrigens löst es sich auch in diesem Zustande in den verdünntesten Säuren, absorbirt an der Luft Kohlensäure und treibt, wie das Oxyd, das Ammoniak aus seinen Salzen aus. Durch langes Sieden mit Wasser verwandelt es sich in Hydrat, doch ist die Umwandlung nach einigen Stunden kaum wahrnehmbar.

Man kann es erhalten durch Rösten des oxalsauren oder kohlensauren Didymoxyds, es hält aber dann stets Kohlensäure zurück, indem das kohlensaure Salz eine ziemlich starke Hitze zur vollständigen Zersetzung verlangt. Bequemer ist es durch Glühen des salpetersauren Salzes darzustellen.

Die Bestimmung des überschüssigen Sauerstoffs durch Glühen ist kein genaues analytisches Verfahren; es giebt immer eine zu grosse Menge Sauerstoff, entweder weil das Hyperoxyd Kohlensäure absorbirt hatte, oder weil es einige Spuren Salpetersäure zurückhielt, denn das salpetersaure Salz verlangt eine ziemlich starke Hitze zur vollständigen Zersetzung. Ich bestimmte diesen überschüssigen Sauerstoff durch Auflösen des Hyperoxyds in einem Gemenge von schwefliger Säure, Salzsäure und Chlorbaryum und Wägung des schwefelsauren Baryts. Die aus diesem Hyperoxyd von verschiedenen Bereitungen erhaltene Sauerstoffmenge betrug 0,32, 0,49, 0,53, 0,51 p. C.; ein Mal stieg sie bis zu 0,88 p. C., aber in einem nur bei Rothglühhitze geglühten aus salpetersaurem Salz dargestellten Hyperoxyd, das sicher noch Spuren Salpetersäure enthielt, welche die schweflige Säure oxydiren konnten. Es würde unnütz sein, für ein Hyperoxyd eine Formel aufzustellen, in welchem der überschüssige Sauer-

stoff so gering ist, und nur 1 Aeq. auf 28 Aeq. Oxyd repräsentirt. Vielleicht ist es ein Gemenge von Oxyd mit einem Hyperoxyd von bestimmter Zusammensetzung. Ich fand kein Mittel, diesen Gegenstand aufzuklären. Das Hyperoxyd wird von verdünnten Säuren so leicht angegriffen, dass es, wenn es mit kohlensauren Salzen gemengt ist, diese sich zuletzt auflösen.

Schwefel-Didym.

Wenn man Didymoxyd mit kohlensaurem Natron und überschüssigem Schwefel glüht, und die geschmolzene Masse mit Wasser behandelt, so bleibt ein graulich-weisser unlöslicher Rückstand, welcher nach dem Trocknen in der Leere durch Glühen im Wasserstoffstrome nichts an Gewicht verliert. Er löst sich in verdünnter Salzsäure ohne Rückstand auf mit schwacher Entwicklung von Schwefelwasserstoff, aber langsamer, wie es scheint, als Didymoxyd und scheint durch diese Behandlung keineswegs in zwei Theile getrennt zu werden, welche sich nur successiv lösen würden.

Die Analyse ergab, dass er kein Sulfür, sondern ein Oxysulfür war, aus 1 Aeq. Sulfür und 2 Oxyd.

		Ber.	Gef.	
3DiO	1800	81,62	80,58	—
2O	200	9,09	—	—
S	200	9,09	9,39	8,50
	2200			

Da das reine Schwefeldidym sich unter diesen Bedingungen nicht bildete, so versuchte ich die Methode, welche **Mosander** zur Darstellung des Schwefellanthans anwendete und nach welcher **Fremy** die Sulfüre der Erdmetalle erhalten hat. Ich leitete Schwefelkohlenstoffdampf mittelst eines Wasserstoffstromes über Didymoxyd, das in einer Porzellanröhre bis zum Rothglühen erhitzt war. Diese Methode gelang vollständig.

Das so dargestellte Schwefeldidym war nicht geschmolzen; es war pulverförmig, hell bräunlich-grün. Mit Wasser angefeuchtet entwickelt es einen Geruch nach Schwefelwasserstoff, ohne dass sich jedoch Blasen von diesem Gase bilden, wenn man es mit Wasser bedeckt. Die Säuren, selbst sehr verdünnte, zersetzen es unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff. Auf Platinblech

erhitzt kommt es zum Glühen wie Zinnoxydul und verwandelt sich in Oxyd, gemengt mit basischem Sulfat.

Die Zusammensetzung dieses Sulfürs geht aus folgenden Versuchen hervor: 2,742 Didymoxyd, mit 0,392 Sauerstoff, bildeten 3,124 Sulfür. Die 0,392 Sauerstoff wurden somit durch 0,774 Schwefel ersetzt. Die Formel

$$DiS$$

verlangt 0,784.

Chlor-Didym.

Die Lösung des Didymoxyds in Salzsäure ist rein rosa gefärbt. Nach hinreichender Concentration durch Erhitzen scheiden sich aus derselben rosafarbene, bisweilen ziemlich grosse Krystalle von wasserhaltigem Chlorür aus. Diese Krystalle sind zerfliesslich, weshalb die genaue Bestimmung ihrer Form schwierig ist. Sie sind rhombische Prismen von 78°, mit einer um 92° gegen die Prismenflächen geneigten schiefen Basis, und Zuschärfung der stumpfen Winkel der Basis, deren Flächen unter einander einen Winkel von 67° bilden und demnach um 123½° gegen die Ebene der Basis geneigt sind.

Dieses Chlorür ist in Wasser und Alkohol sehr auflöslich. Seine Lösung kann ohne Entwicklung von Salzsäure nicht bis zur Trockne abgedampft werden; beim Wiederauflösen in Wasser löst sich nur ein Theil des Chlorürs, während ein weisser unlöslicher Rückstand von Oxychlorür bleibt.

Die Analyse des krystallisirten Chlorürs lässt sich approximativ ausführen, indem man das Wasser durch Erhitzen mit Salmiak bestimmt; es bildet sich dann nur eine geringe Menge Oxychlorür.

Die Bestimmung des Chlors durch salpetersaures Silber ist genauer.

4,299	verloren	1,353	= 31,47	p. C.
6,540	„	2,073	= 31,70	„
5,215	„	1,677	= 32,16	„

Mittel 31,78.

1,495 Substanz gaben 1,796 Chlorsilber = 0,444 Chlor und 0,702 Didymoxyd, entsprechend 0,602 Didym.

Diese Resultate führen zu der Formel:

$$DiCl + 4HO.$$

		Ber.	Gef.
Di	600,0	40,18	40,25
Cl	443,3	29,68	29,70
4HO	450,0	30,14	31,78
	1493,3	100,00	

Die Analysen des wasserfreien Chlorürs stehen zu Anfange dieser Abhandlung.

Ich versuchte, das unlösliche Oxychlorür zu analysiren, welches sich durch Verdampfung des Chlorürs bis zur Trockne bildet; doch habe ich keine constanten Resultate erhalten. Nach dem Trocknen in der Leere verliert es kein Wasser bei 100°. Beim Glühen verliert es aber 10 bis 11 p. C. an Gewicht. Bei lange anhaltendem Glühen an der Luft scheint kein Chlor zu entweichen; es färbt sich nicht braun. Es wurde in kalter verdünnter Salpetersäure aufgelöst und Chlor und Didymoxyd wurden direct bestimmt. Das Wasser ergab sich aus dem Verlust.

Die Formel

$$DiCl, 2DiO + 3HO$$

stimmt ziemlich nahe mit den gefundenen Resultaten:

		Ber.	Gef.		
DiCl	1043,3	37,52	35,60	31,48	36,62
2DiO	1400,0	50,35	53,36	55,64	52,09
3HO	337,5	12,13	11,04	12,88	11,29
	2780,8	100,00			

Man sieht, dass die Produkte von verschiedenen Darstellungen nicht genau dieselbe Zusammensetzung zeigen; vielleicht enthalten sie einen Theil des Oxyds als Gemengtheil. Wenn dieses Oxychlorür übrigens lange Zeit der Luft ausgesetzt gewesen war, so löste es sich in Säuren unter Aufbrausen, woraus hervorgeht, dass es Kohlensäure absorbirt hatte.

Salpetersaures Didymoxyd.

Dies Salz ist ausserordentlich löslich in Wasser. Eine verdünnte Lösung desselben ist rein rosa, durch Concentration nimmt sie einen violetten Reflex an. Eine syrupdicke Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse, die aber zu sehr mit Mutterlauge imprägnirt und zu zerfliesslich ist, als dass sich die Menge des Krystallwassers bestimmen liesse.

Es verliert sein Wasser schwer und wird nur wasserfrei, wenn es über 300° in glühenden Fluss kommt. Erhitzt man

es so mit grosser Vorsicht, so erleidet es noch keine Zersetzung und löst sich vollständig in Wasser auf. Es zeigt dann die Zusammensetzung eines wasserfreien neutralen salpetersauren Salzes.

		Ber.	Gef.
DiO	700	50,91	50,48
NO_5	675	49,09	—
	1375	100,00	

Das wasserfreie Salz löst sich in Alkohol von 96 p. C. eben so gut als in Wasser; man kann selbst viel Aether zu dieser Lösung hinzusetzen, ohne dass sie sich trübt. Dennoch löst es sich in Aether allein nicht.

Stärker, als bis zum Schmelzen erhitzt, zersetzt sich das Salz unter Entwicklung von Untersalpetersäure; es wird bald teigartig, bläht sich auf und hinterlässt einen weissen porösen und leichten Rückstand, welcher sich später in braunes Hyperoxyd verwandelt.

Wenn man die Substanz mit Wasser behandelt, sobald es sich zu zersetzen angefangen hat, löst sich neutrales salpetersaures Salz und es bleibt ein röthlich-weisser Rückstand. Dieser enthält Salpetersäure ohne salpetrige Säure, wie man sich durch Behandlung desselben mit Schwefelsäure leicht überzeugen kann.

Um es zu analysiren, kann man das Didymoxyd durch Glühen bestimmen, und die Salpetersäure, indem man es kalt in verdünnter Schwefelsäure löst und mit kohlensaurem Baryt zum Kochen erhitzt, bis kein Didymoxyd mehr in Lösung bleibt. Aus dem Baryt in der filtrirten Flüssigkeit lässt sich die Salpetersäure berechnen.

Die erhaltenen Resultate stimmen ziemlich gut mit der Formel: $NO_5, 4DiO + 5HO$.

		Ber.	Gef.	
4DiO	2800	69,65	68,75	71,20
NO_5	675,0	16,72	17,69	15,91
5HO	562,5	13,93	—	—
	4037,5	100,00		

Es ist sehr möglich, dass dieses Produkt ein Gemenge eines basischen Salzes mit Didymoxyd oder Didymoxydhydrat ist. Die zwei angeführten Analysen beziehen sich auf zwei Produkte von verschiedener Darstellung, bei 100° getrocknet.

Phosphorsaures Didymoxyd.

Eine concentrirte Lösung von Phosphorsäure erzeugt in concentrirter Lösung von salpetersaurem Didymoxyd sofort keinen Niederschlag; nach ein bis zwei Stunden entsteht aber ein weisses pulvriges Präcipitat. Zusatz einer grossen Menge Wasser bewirkt diese Fällung sofort; beim Sieden der Lösung bildet er sich schneller. Der grössere Theil des Didymoxyds wird in diese Fällung mit hineingezogen. Der Niederschlag ist unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in verdünnten Säuren, löst sich aber gut in starken und concentrirten Säuren.

Nach dem Trocknen in der Leere verliert das Salz durch Glühen 7,02 p. C. Wasser. Um die Menge des Didymoxyds und der Phosphorsäure zu bestimmen, schmolz ich das geglühte und sorgfältig gepulverte Phosphat mit kohlensaurem Natron. Die Zersetzung war nicht vollständig. Nach Behandlung des geschmolzenen Produkts mit Wasser wurde das Didymoxyd geglüht und gewogen, dann in concentrirter Salpetersäure gelöst, die Lösung bei 100° bis zur Trockne verdampft. Durch mehrmaligen Zusatz von Wasser und dann Eintrocknen blieb endlich mit Wasser unlösliches Phosphat zurück, dessen Gewicht entweder von dem analysirten phosphorsauren Salz, oder vom Didymoxyd abgezogen wurde.

1,327 Grm. geglühtes Salz hinterliessen 0,994 Oxyd, wovon ich 0,210 phosphorsaures Salz abzog; 1,117 Grm. Phosphat enthielten somit 0,784 Didymoxyd oder 70,19 p. C.

Daraus geht hervor, dass dies Phosphat ein basisches Salz ist, obschon es aus sehr sauren Flüssigkeiten erhalten worden war.

		Ber.	Gef.
PO_5	887,5	29,71	—
3DiO	2100,0	70,29	70,19
	2987,5	100,00	

Das in der Leere getrocknete Phosphat enthielt übrigens 2 Aeq. Wasser:

PO_5,3DiO	2987,5	93,90	—
2HO	225,0	7,00	7,02
	3212,5	100,00	

Dieses Wasser verliert es bei 100° nicht.

Arsensaures Didymoxyd.

Arsensäure fällt die Lösungen der Didymsalze in der Kälte nicht, selbst nach ziemlich langer Zeit. Bringt man die Lösung aber zum Sieden, so bildet sich ein reichlicher Niederschlag und es bleibt sehr wenig Didymoxyd in Lösung. Das neutrale arsensaure Kali bewirkt in Didymsalzen in der Kälte sofort einen Niederschlag. Das arsensaure Salz hat nach diesen beiden Verfahren dargestellt dieselbe Zusammensetzung. Nur, wenn es im Sieden gefällt wird, ist es pulvrig und verändert sich nicht beim Austrocknen. Kalt gefällt ist es etwas gelatinös und nach dem Trocknen etwas durchscheinend und von rosenrother Farbe. In verdünnten Säuren ist es wenig auflöslich.

Nach dem Trocknen in der Leere verliert es bei 100° kein Wasser; sondern nur beim Glühen; man kann aber die Menge desselben auf diese Weise nicht genau bestimmen. Nachdem das Wasser verjagt ist, zersetzt sich das Salz nach und nach durch Rösten und verliert fortwährend an Gewicht. Zur genauen Bestimmung des Wassers genügt es, das Salz mit einem bekannten Gewicht Bleioxyd zu glühen. Uebrigens hat die Analyse keine Schwierigkeit. Das trockne arsensaure Salz wird in Salzsäure gelöst; hierauf kocht man es mit schwefligsaurem Ammoniak zur Umwandlung der Arsensäure in arsenige Säure und fällt das Arsen durch Schwefelwasserstoff. Die filtrirte Lösung wird mit Ammoniak neutralisirt und mit oxalsaurem Ammoniak gefällt. Ich habe nur das Didymoxyd und das Wasser bestimmt. Um sicher zu sein, dass das Oxyd kein Arsenik zurückhielt, löste ich es nach der Wägung wieder in Salzsäure auf und leitete von Neuem Schwefelwasserstoff hinein.

Die Resultate dieser Analysen führen zu der etwas anormalen Formel: $2AsO_5$, 5DiO, 2HO.

Ich habe sie mit Produkten wiederholt, die auf sehr verschiedene Art dargestellt waren, mit neutralen, mit sehr sauren Lösungen, und immer erhielt ich dieselben Zahlen.

		Ber.	Gef.				
$2AsO_5$	2875	43,56	—	—	—	—	—
5DiO	3500	53,03	52,94	53,34	54,04	53,98	53,50
2HO	225	3,41	4,32	3,86	3,88	—	—
	6600	100,00					

Kohlensaures Didymoxyd.

Die kohlensauren und doppelkohlensauren Alkalien erzeugen in den Didymsalzen sehr voluminöse Niederschläge von röthlichweisser Farbe, vollständig unlöslich im Ueberschuss dieser Reagentien. Sie scheinen niemals, selbst nach längerer Berührung mit der Flüssigkeit, worin sie sich bildeten, das perlmutterglänzende und blättrige Ansehen der kohlensauren Salze des Cers und Lanthans anzunehmen.

Ich habe ein Salz analysirt, das mittelst doppelkohlensaurem Ammoniak und salpetersaurem Didym in der Kälte bereitet und in der Leere getrocknet war. Das Didymoxyd wurde durch Glühen bestimmt, die Kohlensäure durch Gewichtsverlust, indem man sie in einem gewogenen Apparate durch Schwefelsäure austrieb, das Wasser durch Differenz. Es war ein neutrales kohlensaures Salz, mit 2 Aeq. Wasser, DiO, $CO_2 + 2HO$:

		Ber.	Gef.
DiO	700	58,33	58,39
CO_2	275	22,92	22,95
2HO	225	18,75	—
	1200	100,00	

Das Salz verliert bei 100° 14,36 p. C. Wasser, entsprechend $1^1/_2$ Aeq. Die Analyse des getrockneten Salzes beweist aber, dass sich zugleich etwas Kohlensäure entwickelt.

		Ber.	Gef.
DiO	700,00	67,88	68,46
CO_2	275,00	26,66	25,63
$^1/_2$HO	56,25	5,46	—
		100,00	

Nach diesem scheint das neutrale wasserfreie kohlensaure Salz durch vollständige Austrocknung nicht darstellbar zu sein.

Schwefligsaures Didymoxyd.

Geglühtes Didymoxyd wird, wenn es in Wasser suspendirt ist, durch einen Strom schwefliger Säure leicht gelöst. Die Lösung ist rein rosenroth. Erhitzt man sie, so trübt sie sich stark, indem sich ein sehr leichter und voluminöser Niederschlag bildet welcher sich durch Erkalten der Flüssigkeit wieder auflöst. Wenn man aber die überschüssige schweflige Säure in der Hitze ver-

jagt, so wird der Niederschlag pulvrig, röthlich-weiss und löst sich nicht mehr durch Erkaltung. Die Lösung hält nur Spuren von Didymoxyd zurück in Folge der Bildung von etwas Schwefelsäure, denn das schwefligsaure Salz scheint vollständig unlöslich.

Wird es in Wasser suspendirt und mit Chlorgas behandelt, so löst es sich leicht und verwandelt sich in schwefelsaures Salz; man kann sich leicht überzeugen, indem man die Lösung zur Trockne verdampft, dass reines neutrales Sulfat zurückbleibt. Beim Erhitzen entwickelt es schweflige Säure und verwandelt sich in Oxyd, gemengt mit etwas basischem Sulfat. Nach dem Trocknen in der Leere enthält es 2 Aeq. Wasser, wie das kohlensaure Salz.

1,130 Grm. gaben nach Oxydation durch Chlor in Wasser 1,307 schwefelsauren Baryt und 0,603 Didymoxyd.

		Ber.	Gef.
DiO	700	52,83	53,36
SO_2	400	30,19	30,42
2HO	225	16,98	—
	1325	100,00	

Schwefelsaures Didymoxyd.

Die Analyse des wasserfreien schwefelsauren Salzes übergehe ich, weil ich sie zu Anfang dieser Abhandlung gegeben habe.

In meiner frühern Abhandlung beschrieb ich speciell die Krystallform des wasserhaltigen Sulfats, welche dem schiefen rhombischen Prisma angehört. Ich erwähnte dann, als Anomalie, dass diese Form von der des schwefelsauren Lanthans gänzlich verschieden ist. Dies letztere Salz enthält genau 3 Aeq. Krystallwasser, und ich nahm nach einer approximativen Bestimmung an (deren Abweichung ich irgend einem zufälligen Umstande zuschrieb), dass das nämliche Verhältniss Wasser im schwefelsauren Didym enthalten sei. Seitdem hat mich die Beständigkeit der früher beobachteten Abweichung überzeugt, dass keine vollständige Analogie zwischen diesen beiden Salzen stattfinde und dass die Menge des Wassers im schwefelsauren Didym keiner einfachen Formel entspricht; es enthält $^1/_3$ Aeq. Wasser weniger als das schwefelsaure Lanthan. Dies schien mir ziemlich aussergewöhnlich, so dass ich mich auf alle mögliche Art davon zu

überzeugen suchte, aber es bleibt mir kein Zweifel. Die Bestimmung des Wassers ist sehr leicht, weil das Salz es unter 200° vollständig verliert und dann ohne die geringste Veränderung bis zur Rothglühhitze geglüht werden kann. Uebrigens verwittern die Krystalle nicht; sie verlieren in der Leere bei gewöhnlicher Temperatur nichts an Gewicht. Mehrere Male liess ich das Salz in einer Temperatur krystallisiren, die 11 bis 12° nicht übersteig, um jede Vermengung mit dem Sulfat mit 2 Aeq. Wasser, welches sich in höherer Temperatur bildet, zu vermeiden; ich wählte die Krystalle zur Wasserbestimmung aufs sorgfältigste aus. Immer erhielt ich dasselbe Resultat.

2,025	verloren	0,410	Wasser	= 20,25	p. C.
2,1164	„	0,425	„	= 20,08	„
0,3038	„	0,0611	„	= 20,11	„
6,249	„	1,266	„	= 20,26	„
3,893	„	0,799	„	= 20,53	„
3,847	„	0,776	„	= 20,17	„
4,280	„	0,862	„	= 20,14	„
4,256	„	0,853	„	= 20,04	„

Mittel = 20,20 p. C.

		Ber.
$3(SO_3, DiO)$	3600	80
$8HO$	900	20
	4500	100

Die Formel

$$SO_3, DiO + 3HO$$

würde 21,95 p. C. verlangen.

Eine Lösung dieses Sulfats scheidet in der Wärme und insbesondere beim Sieden einen krystallinischen Niederschlag aus, welcher nur 2 Aeq. Wasser enthält.

2,568 Grm. verloren 0,379 Wasser = 14,76 p. C.

SO_3, DiO	1200	84,21
$2HO$	225	15,79
		100,00

Da die Trennung des Lanthans und Didyms auf den Verschiedenheiten in der Löslichkeit ihrer schwefelsauren Salze beruht, so versuchte ich diese Löslichkeit für das schwefelsaure Didym mit einiger Genauigkeit zu bestimmen. Man erhält ziemlich abweichende Resultate, je nachdem man das wasserfreie

Salz oder eins seiner Hydrate löst, wie man aus folgender Tabelle urtheilen kann, obwohl die Versuche nicht genau bei denselben Temperaturen ausgeführt worden waren. Ich begann immer damit, das Salz bis zur Sättigung in kaltem Wasser zu lösen, dann die Temperatur bei immer höhern Graden stationär zu erhalten und jedes Mal wenigstens 6 bis 8 Stunden lang; dann wog ich eine Portion der Lösung, verdampfte zur Trockne und glühte den Rückstand bei Dunkelrothglühhitze. Die in der Tabelle angegebenen Zahlen bedeuten immer die Menge des wasserfreien schwefelsauren Salzes auf 100 Th. Wasser, welches frei oder gebunden in der Lösung sich befindet:

Temperatur.	Wasserfr. Sulfat.	Wasserhalt. Sulfat mit 2 Aeq. Wasser.	In der Kälte krystallisirtes Sulfat.
12°	43,1	—	—
14	39,3*)	—	—
18	25,8	16,4	—
19	—	—	11,7
25	20,6	—	—
38	13,0	—	—
40	—	—	8,8
50	11,0	—	6,5
100	—	—	1,7

Ich fand überdies, dass das Sulfat mit 2 Aeq. Wasser sein Maximum der Löslichkeit erst nach sehr langer Zeit erreicht. So war die Menge des bei 18° gelösten Salzes 13 nach 24 Stunden, und 16,4 nach dem zweiten Tage. Wurde diese Lösung durch Verdampfen in der Leere concentrirt, bis sich der grösste Theil des Salzes in Krystallen ausgeschieden hatte, so enthielt die Mutterlauge 34 Th. Th. Salz auf 100 Wasser. Dieses Salz scheint also in der Löslichkeit dem wasserfreien gleich zu sein. Uebrigens enthielten die gebildeten Krystalle $^8/_3$ Aeq. Wasser.

Das schwefelsaure Didym ist in Dunkelrothglühhitze beständig, in Weissglühhitze aber zersetzt es sich. Ich konnte seine Zersetzung über der Alkohollampe nicht bewirken. Eine Stunde lang in lebhaftem Kohlenfeuer geglüht, hatte es 28,03 p. C. seines Gewichts, d. i. 67,28 p. C. oder fast genau $^2/_3$ der ge-

*) Diese Zahl muss zu hoch sein, da die Lösung nur $^1/_2$ Stunde bei dieser Temperatur erhalten wurde.

sammten Menge Schwefelsäure verloren. Man erhält somit das basische Salz SO_3, 3DiO. Es ist ein matt weisses Pulver, vollständig unlöslich in kaltem und heissen Wasser. In verdünnter Salzsäure löst es sich nur schwierig, selbst beim Sieden; von concentrirten Säuren wird es leicht aufgelöst.

In einem andern Versuche, wobei weniger stark geglüht wurde, betrug der Verlust nur 17,5 p. C. Das Produkt theilte sich, mit Wasser behandelt, in lösliches neutrales Sulfat und unlösliches basisches Sulfat, genau in dem durch diesen Verlust angezeigten Verhältnisse, was die eigenthümliche Existenz dieses dreibasischen Sulfats beweist.

Schwefelsaures Didymoxyd-Ammoniak.

Mengt man Lösungen von schwefelsaurem Didym und schwefelsaurem Ammoniak, so bildet sich nach kürzerer oder längerer Zeit, je nach dem Grade der Concentration, ein blassrother krystallinischer Niederschlag. Dieses Doppelsulfat löst sich in dem 18fachen seines Gewichts Wasser; in einer gesättigten Lösung schwefelsauren Ammoniaks ist es etwas weniger löslich. In Dunkelrothglühhitze verwandelt es sich in schwefelsaures Didymoxyd. Die Bestimmung dieses Sulfats und der ganzen Menge Schwefelsäure lassen folgende Zusammensetzung berechnen:

7,564 Grm. verloren bei 100° 0,946 Wasser = 12,51 p. C.

1,314 „ liessen nach dem Glühen 0,886 = 67,43 p. C. schwefelsaures Didym mit 28,09 p. C. Schwefelsäure.

1,414 Substanz gaben 1,554 schwefelsauren Baryt = 37,71 p. C. Schwefelsäure.

37,71 — 28,09 = 9,62 Schwefelsäure sind im Zustande des schwefelsauren Ammoniaks; daraus berechnen sich 6,25 Ammoniak.

Man erhält also für die Zusammensetzung dieses Salzes:

					Sauerst.	Verhältn.
Schwefels. Didym	67,43 =	{	DiO	39,34	5,62	3
			SO_3	28,09	16,86	9
Schwefels. Ammoniak	15,87 =	{	NH_4O	6,25	1,92	1
			SO_3	9,62	5,77	3
Wasser	16,70 =	{	HO	12,51	11,12	6
			HO	4,19	3,73	2

Diese Resultate führen zur Formel:

$$SO_3, NH_4O + 3(SO_3, DiO) + 8HO,$$

welche erfordert:

$3(SO_3, DiO)$	3600	67,61	$3DiO$	39,44
			$3SO_3$	28,17
SO_3, NH_4O	825	15,49	NH_4O	6,10
			SO_3	9,39
$8HO$	900	16,90		
		100,90		

Das Salz verliert also von den 8 Aeq. Wasser bei 100° 6 Aeq. —

Ein Produkt anderer Darstellung, für welche ich die beiden Salze in sehr verschiedenen Verhältnissen gemischt hatte, gab mir ähnliche Resultate.

1,356 Grm. gaben bei 100° 0,164 = 12,09 Wasser.
1,650 „ „ 1,111 schwefels. Didym = 67,33 p. C.

Um mich endlich über die Beständigkeit dieses Doppelsalzes zu versichern, wurde eine gewisse Menge davon ausgewaschen, bis sich mehr als die Hälfte gelöst hatte. Der Rest wurde analysirt:

1,994 Grm. gaben 1,344 schwefels. Didym oder 67,40 p. C,
1,906 „ „ 2,103 „ Baryt, welchem entspricht:
37,86 p. C. Schwefelsäure.

Die Zusammensetzung war dieselbe geblieben.

Schwefelsaures Didymoxyd-Natron.

Mengt man schwefelsaures Didym und schwefelsaures Natron, so bildet sich augenblicklich ein pulvriger hellrother Niederschlag, welcher zu seiner Lösung ungefähr das 200fache seines Gewichts Wasser fordert; in schwefelsaures Natron enthaltendem Wasser ist er noch weniger löslich; vermöge seiner sehr geringen Löslichkeit lässt sich seine Zusammensetzung durch Synthese feststellen. Die beiden Salze wurden in dem Verhältniss von 100 schwefelsaurem Didym auf 37 schwefelsaures Natron, d. i. 2 Aeq. des erstern auf 1 des zweiten gemengt; die geklärte und decantirte Lösung erzeugte noch einen starken Niederschlag durch Zusatz einer neuen Menge schwefelsauren Didyms. Bei 25 schwefelsaurem Natron auf 100 schwefels. Didym (1 Aeq.: 3 Aeq.)

gab die geklärte Flüssigkeit keinen merklichen Niederschlag mit einem dieser beiden Salze.

Die Zusammensetzung dieses Doppelsalzes wird daher durch die Formel ausgedrückt:

$$SO_3, NaO + 3(SO_3, DiO);$$

sie wurde durch folgende Analysen bestätigt:

0,961 Substanz gaben 0,440 Didymoxyd.
1,811 „ „ 2,416 schwefelsauren Baryt.
1,895 „ „ 2,492 „ „ und 0,867 Didymoxyd.

		Berechn.	Gefunden.	
3DiO	2100	46,78	45,78	45,75
NaO	389	8,67		
$4SO_3$	2000	44,55	45,78	45,13
		100,00		

Die Differenz zwischen den berechneten und gefundenen Resultaten rührt ohne Zweifel zum Theil daher, dass der schwefelsaure Baryt schwefelsaures Didym mit niederreisst, was die Bestimmug der Schwefelsäure zu hoch, die des Didymoxyds zu niedrig macht.

Das Salz zu diesen Analysen war geglüht worden; es enthält wirklich Wasser; ich erhielt aber bei der Bestimmung desselben veränderliche Resultate, von 5 bis 10 p. C. gewiss deswegen, weil es nicht immer in der nämlichen Temperatur krystallirt war.

Schwefelsaures Didymoxyd-Kali.

Schwefelsaures Didymoxyd und schwefelsaures Kali geben mit einander gemengt, sofort einen pulvrigen Niederschlag, wenn die Lösungen etwas concentrirt sind und vorzüglich das letztere Salz im Ueberschuss ist; er bildet sich dann langsam fort, wobei er eine mehr körnige und krystallinische Beschaffenheit und röthere Farbe annimmt. Dieses Doppelsalz ist viel löslicher als die entsprechende Natronverbindung; es löst sich in dem 63 fachen seines Gewichts Wasser. Indem ich seine Zusammensetzung synthetisch zu bestimmen suchte, fand ich, dass bei 1 Aeq. schwefelsaurem Kali auf 2 Aeq. schwefelsaures Didym ein Ueberschuss des letzteren in Lösung bleibt. Es ist daher wahrscheinlich, dass das Doppelsalz, welches am meisten geneigt ist sich zu bilden, eine dem Natronsalze ähnliche Formel hat,

$$SO_3, KO + 3(SO_3, DiO).$$

Die mit Produkten verschiedener Bereitungen ausgeführten Analysen gaben keine constanten Resultate. Die zwei Sulfate scheinen sich daher in verschiedenen Verhältnissen verbinden zu können.

Ein Doppelsalz, das mit überschüssigem schwefesauren Kali dargestellt war, gab 39 p. C. Didymoxyd. Nachdem es mehrmals mit siedendem Wasser behandelt worden war, gab es 44,96 p. C.

Ein anderes Salz, welches anfangs 42 p. C. Didymoxyd enthielt, gab 44,9 nach dem Sieden mit Wasser.

Die oben angegebene Formel verlangt 44,79 p. C. Didymoxyd. Diese Verbindung scheint also die beständigste zu sein, die einzige wahrscheinlich, welche dem Auswaschen widersteht und besonders einem lang anhaltenden Sieden mit Wasser.

Das nicht geglühte Salz enthält auch Wasser, dessen Menge in den Produkten verschiedener Bereitungen veränderlich war; in den beiden Salzen aber, welche längeres Sieden erlitten hatten, betrug es 4,93 und 4,66 p. C., was 2 Aeq. entspricht.

Die Formel

$$SO_3, KO + 3(SO_3, DiO) + 2HO$$

verlangt 4,57 p. C.

Oxalsaures Didymoxyd.

Aus neutralen Lösungen gefällt ist es pulverig und weiss, etwas rosa; wird es unter Erwärmung in überschüssiger Salpeter- oder Salzsäure gelöst, so scheidet es sich nach dem Erkalten der Lösung körnig und krystallinisch ab, bisweilen selbst in kleinen rosenrothen Krystallen, von der Form rectangulärer Prismen mit einer vierflächigen auf die Kanten des Prismas gestellten Pyramide. Das Salz ist in Wasser vollständig unlöslich, fast unlöslich in Oxalsäure und in sehr verdünnten Mineralsäuren.

An der Luft getrocknet hinterlässt es nach dem Glühen 44 bis 45 Didymoxyd und verliert ungefähr 20 p. C. Wasser bei 100°; aber die Gewichtsverminderung hört nur nach einigen Tagen auf. Das oxalsaure Salz, bei 100° getrocknet liess 55,53 p. C. Didymoxyd.

Daraus kann man schliessen, dass es 4 Aeq. Wasser enthält, wovon 3 bei 100° ausgetrieben werden:

DiO	700	43,75	DiO	700,0	55,45
C_2O_3	450	28,12	C_2O_3	450,0	35,64
4HO	450	28,13	HO	112,5	8,91
	1600	100,00		1262,5	100,00

Während der ganzen Dauer dieser Untersuchungen beschäftigte mich der Gedanke, dass die untersuchten Verbindungen nicht einfach seien, sondern ein Gemenge von zwei Oxyden, wovon das eine vielleicht Lanthan wäre; ich habe daher meine ganze Aufmerksamkeit auf alle die Umstände gerichtet, welche diese Meinung hätten bestätigen können. Ich begegnete jedoch nur zwei Thatsachen, welche bis zu einem gewissen Punkte diese Zweifel unterstützen können. Die eine besteht in der Ueberoxydation des Didymoxyds, welche nur eine kaum merkliche Gewichtszunahme veranlasst; diese Anomalie liesse sich besser durch die Annahme erklären, dass nur eine kleine Menge der Masse beigemengtes Oxyd die Oxydation erleidet.

Die andere Thatsache ist, die ziemlich abweichende Wassermenge, des schwefelsauren Didymoxyds, woraus man auf ein Gemenge von zwei Salzen von verschiedenen Graden der Hydratation schliessen könnte; diese Meinung ist aber für ausgesuchte sehr deutliche und ausgebildete Krystalle schwer anzunehmen. Andererseits habe ich eine grosse Zahl von Versuchen ausgeführt, durch welche ich die Existenz von zwei verschiedenen Oxyden bestimmt nachzuweisen hoffte, wenn sie wirklich in meinem Oxyd enthalten wären, und sie sind alle ohne Resultat geblieben. So habe ich die Reihe der in der Lösung eines Didymsalzes durch Ammoniak nacheinander bewirkten Niederschläge aufmerksam verglichen, ferner der durch partielle Zersetzung in der Wärme erhaltenen unlöslichen Rückstände des salpetersauren Salzes und des Chlorürs, beim Wiederaufnehmen in Wasser, viele Male nach einander, ferner durch aufeinanderfolgende Behandlung der erhaltenen Lösungen mit verdünnten Säuren, jedes Mal in solcher Quantität, dass sie nicht vollständig lösten, sowohl das Oxyd oder Hyperoxyd, oder das Sulfür oder Oxysulfür, und niemals habe ich eine Verschiedenheit in den Eigenschaften der zu Anfang oder zu Ende einer jeden dieser Versuchsreihen erhaltenen Produkte beobachtet. Die Einwirkung des Chlors auf in Wasser suspendirtes Didymoxyd gab ebenfalls kein Resultat. Das Hydrat löst sich leicht, ohne bis zuletzt sein Ansehen zu verändern, das Hyperoxyd löst sich auch, aber

langsamer. Der Theil welcher sich zuletzt löst, unterscheidet sich in Nichts von dem, welcher zuerst angegriffen wurde.

Trotz der weiter oben angestellten Betrachtungen glaube ich annehmen zu können, dass mein Didymoxyd wohl einige Spuren Lanthanoxyd enthalten könnte, das die Krystallisation des Sulfats nicht vollständig elimirt hatte, dass es wesentlich aber aus einem einzigen Oxyd bestand, dessen Eigenschaften durch jene Beimengung nicht wesentlich verändert wurden.

XLV.

Ueber die Einwirkung des Ammoniaks auf einige arsenigsaure Metalloxyde.

Von

Aimé Girard.

(*Compt. rend. XXXVI*, 793.)

Die in Ammoniak löslichen Oxyde sind ebenso in diesem Alkali auflöslich, wenn sie mit arseniger Säure verbunden sind; die Lösungen aber verhalten sich nicht in gleicher Weise.

Das arsenigsaure Kobalt, Nickel, Eisenoxyd lösen sich in Ammoniak, besonders wenn sie frisch gefällt sind, vollständig auf; aber es entsteht dadurch keine Verbindung zwischen dem arsenigsauren Salze und Ammoniak; es ist eine einfache Lösung, welche nach Verlauf einer gewissen Zeit sich zersetzt und vollkommen unverändertes arsenigsaures Salz fallen lässt. Nur das arsenigsaure Silber und Kupfer gaben eine gut bestimmte Reaction.

Das arsenigsaure Silber löst sich, noch bevor es schwer und körnig geworden ist, in Ammoniak auf, und man erhält eine farblose Lösung, welche bei Zusatz von etwas Alkohol nach nach einigen Tagen weisse, durchsichtige Krystalle absetzen lässt. Diese sind vierseitige, um einen gemeinschaftlichen Mittelpunkt gruppirte Tafeln. Dies Salz ist in Wasser und Alkohol unlöslich, löslich in Ammoniak und Salpetersäure, welche es in arsensaures Salz umwandelt. Salzsäure zersetzt es in Chlorsilber und arse-

nige Säure, welche sich löst. Mit Kali erhitzt, entwickelt es Ammoniak. Bei 100° verändert es sich nicht; bei der trocknen Destillation giebt es Ammoniak, arsenige Säure und lässt ein weisses, metallisches und schmelzbares Arsenikmetall.

Die arsenige Säure wurde bestimmt, indem das Salz in Salzsäure gelöst, mit Wasser verdünnt, und in die Flüssigkeit eine titrirte Lösung von übermangansaurem Kali gegossen wurde; das Silber wurde als Chlorsilber bestimmt, das Ammoniak direkt, nach dem Verfahren von Peligot. Die Analyse gab im Mittel:

Silberoxyd	58,3
Arsenige Säure	25,2
Ammoniak	16,7

was der Formel $AsO_3, 2AgO + NH_3$ entspricht. Diese verlangt:

Silberoxyd	58,2
Arsenige Säure	24,8
Ammoniak	17,0
	100,0

An der Luft verwittert dieser Körper und wird unter Verlust seines Ammoniaks gelb; nach längerem Stehen wird er schwarz.

Das Scheele'sche Grün löst sich sehr leicht in Ammoniak, und giebt damit eine himmelblaue Flüssigkeit. Ueberlässt man diese, mit etwas Alkohol vermengt, der freiwilligen Verdampfung, so krystallisiren nach zwei bis drei Tagen kleine blaue Krystalle. Diese sind an der Luft unveränderliche, in Wasser unlösliche schiefe Prismen, welche Kupfer, Arsenik, Ammoniak und Wasser enthalten. In Salzsäure gelöst entfärbt sich der Körper durch übermangansaures Kali nicht und zeigt alle Eigenschaften der arsensauren Salze; er enthält daher keine arsenige Säure mehr sondern Arsensäure. Die durch die Analyse gefundenen Zahlen stimmen mit der Formel $AsO_5, 3CuO + 3NH_3 + 4HO$. Es ist somit das Salz das arsensaure Kupferoxyd-Ammoniak, welches schon Damour erhalten hat unter Umständen, wo sich dieses Phänomen der Oxydation nicht zeigte.

Bekanntlich bleibt beim Aussetzen einer Lösung von arsenigsaurem Ammoniak das Arsen im Zustande der arsenigen Säure und oxydirt sich nicht; während in dem vorliegenden Falle der Zusatz eines Kupfersalzes zur Lösung die Oxydation einer entsprechenden Menge arseniger Säure bedingt. Diese oxydirt sich auf Kosten der Luft in Folge der Anwesenheit des Kupfers, welches diese Reaction veranlasst; die arsenige Säure wird durch

das Kupferoxyd in Arsensäure verwandelt und das Kupferoxyd zu Kupferoxydul reducirt. Letzteres oxydirt sich bei Anwesenheit des Sauerstoffs der Luft von Neuem, um arseniksaures Kupferoxyd zu bilden, welches sich dann mit Ammoniak verbindet.

Wenn man die ammoniakalische Lösung des arsensauren Kupferoxyds, anstatt sie der Luft zu überlassen, bei Luftabschluss in einer ammoniakhaltigen Atmosphäre verdampft, so bildet sich kein arsensaures Salz mehr, aber ein einfaches Präcipitat von Scheele'schem Grün. Die Oxydation hängt somit von dem Sauerstoff der Luft ab und wird durch das Kupfer vermittelt.

XLVI.

Ueber das Meteoreisen, in der Nähe des Senecaflusses, Grafschaft Cayuga N.-Y. gefunden.

Von

C. U. Shepard.

(Sillim. Journ. XV, p. 363.)

Dies Eisen war kurz angekündigt in dem Novemberheft des Amer. Journ. Vol. XIV p. 439. durch Prof. O. Root des Hamilton Collegs, Clinton N.-Y. Das Gewicht der Masse betrug zwischen 18 und 20 Pfund. Ein Landmann hatte es beim Ausstechen eines Grabens gefunden, indem seine Aufmerksamkeit durch das ungewöhnliche Gewicht desselben, verglichen mit dem eines gewöhnlichen Steins, rege geworden war. Die Aussenseite bildete ein dicker Ueberzug von Limonit (Eisenoxydhydrat), die Gestalt war einigermassen tropfenähnlich, wiewohl auch in diesem Zustande die an den Oberflächen der Meteoriten gewöhnlichen Eindrücke sichtbar waren.

Der Verf. erhielt durch Prof. Root ein tetraëdrisches Bruchstück, wahrscheinlich das kleinere Ende des Meteorits und durch Leroy C. Patridge einen dicken Schnitt desselben, augenscheinlich quer durch die Masse und zunächst unter dem

vorigen. Von letzterem in seiner breitesten Fläche giebt der Verf. eine Abbildung mit den Widmanstättischen Figuren.

Die breiten weissen Balken, die unter Winkeln von 60° und 120° auf einander stossen, sind gänzlich durch Salzsäure hervorgebracht, ihre eigne Oberfläche ist nicht im geringsten durch chemische Wirkung angegriffen, welche sich nur auf die linearen Intervalle zwischen den Balken, auf die dreieckigen und rhomboidalen Flecken (in der Zeichnung schattirt) und auf die Ränder der scharf umschriebenen und unregelmässigen Flächen erstreckte, die auf wenigen der Balken selbst liegen. Diese Stellen waren während der Operation ganz und gar mit kleinen Blasen fast reinen Wasserstoffgases bedeckt.

Nach der einige Minuten dauernden Anätzung zeigten die oben erwähnten linearen Zwischenräume ein buntes Ansehen, als ob eine einzelne Reihe kleiner Prismen zwischen die breiten Balken eingeschaltet wäre. Diese Prismen bestehen offenbar aus derselben Verbindung wie die breiten Balken, zwischen denen sie stecken, indem ihre Enden wie die Flächen der Balken der Anätzung entgingen und nach beendeter Einwirkung an derselben Fläche wie die Balken selbst zurückblieben. Ihre Anwesenheit in dieser eigenthümlichen Stellung verleiht jenem Eisen ein in in der That merkwürdiges Ansehen, ganz ungleich dem anderer Meteoriten. Denn selbst bei den am meisten krystallinischen Species findet man immer eine Reihe völlig zusammenhängender Linien und Ecken statt der bunten Reihen.

Besieht man die schattirten dreieckigen und rhomboidalen Flächen, wenn sie mit verdünntem Königswasser gut gereinigt und polirt sind, durch die Lupe, so bemerkt man eine feine Streifung durch dieselben perlschnurähnlichen oder bunten Linien, die oben in den linearen Zwischenräumen beschrieben wurden.

Die mehr abgegränzten Flächen (von denen drei in der Mittelpartie der Figur dargestellt sind) bestehen aus einem silberweissen Mineral, wahrscheinlich neu. Dasselbe wird nicht von Chlorwasserstoffsäure angegriffen, sondern nur eine Hülle von meteorischem Schwefelkies, welcher es umgiebt, und von dieser Gegend aus verbreitet sich der Geruch von Schwefelwasserstoff. An einer Stelle in der Zeichnung ist eine halbrunde Ader dieses weissen Minerals, wo sich viel überschüssiger Schwefelkies dabei befindet.

Der Mangel von Continuität in den breitern Balken und deren abgerundete Enden sind ein weiteres Merkmal, durch welches auf den ersten Blick das Senecafluss-Meteoreisen von fast jedem andern zu unterscheiden ist.

Es ist nicht passiv, sondern fällt aus schwefelsaurem Kupferoxyd sofort metallisches Kupfer aus.

Unter dem Ueberzug von Brauneisenstein fand sich eine sehr deutliche Lage von dichtem schwarzem Magneteisenstein, die wohl die ursprüngliche Kruste des Meteoriten gewesen sein mag; ihre Dicke betrug an einigen Stellen $^1/_{10}$ Zoll. Das spec. Gew. des Eisens ist 7,337. Es besitzt einen mittleren Grad von Härte und nimmt sehr schöne Politur mit der bekannten grauweissen Farbe an. In dieser Rücksicht unterscheidet es sich sehr von dem durch seine Weisse merkwürdigen Burlington-Meteoreisen, (welches ungefähr 90 Meilen östlich von dem Fundorte des obigen entdeckt wurde). Ferner ist es bemerkenswerth durch seine auffallende Neigung zur Spaltbarkeit, und wenn es auseinander gerissen ist, zeigt sich nicht hackiger Bruch, sondern eine Fläche mit pyramidalen Höhlungen und Erhabenheiten.

Analyse. Das Eisen löst sich sehr träge in kalter Chlorwasserstoffsäure unter Entwicklung von Wasserstoff, dem gelegentlich etwas Schwefelwasserstoff beigemengt ist. Bei Fortschreitender Einwirkung der Säure überzog sich des Eisens Oberfläche mit einer bräunlichen flockigen Substanz, ähnlich der Kohle, die bei Behandlung des Stahls mit Salpetersäure sich ausscheidet. Diese Flocken sammelten sich mit der Zeit zu leichten Massen und setzten sich schliesslich zu Boden.

Die sehr träge Einwirkung der Säure wurde mehrmals durch mässige Wärme beschleunigt und doch dauerte es drei Tage, ehe sie auf 50 Gran vollendet war. An einem zweiten Bruchstück von 20 Gran wiederholte sich dieselbe Erscheinung.

Unter der unlöslichen Masse des ersten Stücks fanden sich zwei äusserst glänzende schwarze, reguläre Oktaëder, zusammen von 0,005 Gran Gewicht und unmagnetisch. Da sich in der Lösung Chrom fand, so ist es vielleicht keine zu kühne Annahme, diese Krystalle als Chromeisenstein zu betrachten, dessen Vorkommen in Meteoriten schon früher, wiewohl nicht in deutlichen Krystallen, beobachtet ist.

Das braune Pulver, trocken in Betrag von 0,125 Gran, löste sich theilweis in Königswasser, sonst schien es identisch mit jener unlöslichen Substanz einiger Meteoriten, die der Verf. *Dyslytit* genannt hat und die aus Kiesel, Eisen, Nickel, Phosphor, Chrom und Kohle in unbekannten Verbindungsverhältnissen besteht.

Der unlösliche Rückstand, die weisse krystallisirte Substanz, betrug 1,05 p. C. des Eisens und ist ein noch nicht beschriebenes, vielleicht ganz neues Mineral. Es mag früher beobachtet sein, aber dann hat man es mit der blättrigen metallischen Substanz verwechselt, die auch unlöslich und von Patera *Schreibersit* genannt ist. Dieser Name kann aber nicht beibehalten werden, da schon ein anderes meteorisches Mineral denselben bekommen hat. Der Verf. schlägt daher für die in Rede stehende Substanz den Namen *Partschit* vor, (zu Ehren des um die Meteoriten so verdienten Hr. Paul Partsch in Wien).

Die Zusammensetzung der verschiedenen Substanzen, welche den Senecafluss-Meteoriten ausmachen, ergab sich in zwei Analysen folgendermassen:

Nickelhaltiges Eisen	98,69
Partschit (Spuren von Schwefelkies)	1,05
Dyslytit	0,25
Chromeisenstein	0,01
	100

Das nickelhaltige Eisen bestand in 100 Theilen aus:

Eisen	92,40
Nickel	7,60

Von Chrom, Magnesium, Zinn, Mangan (?), Phosphor, Schwefel fanden sich Spuren.

Vergleichende Uebersicht der Eigenschaften des Schreibersit und Partschit:

Schreibersit.	Partschit.
Härte = 6,6. Spec. Gew. = 7,01 — 7,22.	Härte = 5,6.
Magnetisch. Farbe bronzegelb.	Magnetisch. Farbe silberweiss, oder mit einem Stich ins Röthlichgrau.
Elastisch. In dünnen Platten vorkommend.	Brüchig. In vierseitigen schiefen Prismen mit zweiflächiger Zuspitzung, deren Flächen den Prismenecken entsprechen.

Schreibersit.
Zusammensetzung:

Eisen	87,20
Nickel	4,24
Phosphor	7,26

Partschit.
Strich dunkelgrau.
Im gepulverten Zustand ganz löslich in Königswasser. Enthält Eisen, Nickel, Magnesium und Phosphor.

LXVII.
Photographische Gravirung auf Stahl.

Von

H. T. Talbot.

(*Compt. rend. XXXVI*, 780.)

Der Verf. stellte sich die Aufgabe, photographische Gravirungen hervorzubringen. Die an die Pariser Akademie eingesandten Proben sind nach der vom Verf. gefundenen Methode gravirt und nicht mit dem Grabstichel retouchirt.

Das Verfahren T. ist folgendes. Die zu gravirende Stahlplatte wird zunächst in Weinessig, welcher mit Schwefelsäure schwach angesäuert worden ist, eingetaucht; ohne dies würde die photographische Schicht auf der Oberfläche nicht festhalten, sondern sich davon ablösen. Die empfindliche Schicht auf der Platte besteht aus einem Gemenge von Gelatine und doppelchromsauren Kali. Nachdem die Platte getrocknet und gelinde erwärmt worden ist, wird die ganze Oberfläche möglichst gleichförmig mit dieser Gelatine überzogen; hierauf legt man die Platte auf eine horizontale Unterlage und erwärmt sie gelind mittelst einer darunter gestellten Lampe, bis sie vollständig getrocknet ist. Die Oberfläche der Platte muss schön gelb und sehr gleichförmig erscheinen. Beobachtet man kleine durch mikroskopische Krystallisation erzeugte Wölkchen, so ist dies ein Zeichen, dass die Menge des doppelchromsauren Salzes zu stark ist, und man muss diesen Fehler verbessern.

Hat man eine solche gleichförmige Schicht erhalten, so nimmt man das Object, das am besten flach ist, wie z. B. ein

Stück Spitze, oder ein Pflanzenblatt, legt dieses auf die Platte und setzt sie ein oder zwei Minuten starkem Sonnenlicht aus; dann nimmt man die Platte hinweg, hebt des Object ab und prüft das erhaltene Bild. Ist das Object nicht von der Beschaffenheit, dass es direkt auf die Platte gebracht werden kann, so kann man zuvor ein von demselben nach dem gewöhnlichen Verfahren erhaltenes negatives Bild nehmen, von diesem ein positives Bild auf Glas oder Papier abziehen und dieses letztere auf der Stahlplatte dem Sonnenlichte aussetzen. Angenommen, dass man ein deutliches Bild erhalten, so ist es von schön gelber Farbe auf braunem Grunde, weil die Sonnenstrahlen die Gelatineschicht bräunen. Die Platte wird nun ein oder zwei Minuten in kaltes Wasser gestellt. Man sieht das Bild sehr bald weiss werden; aus dem Wasser herausgenommen, stellt man sie einige Augenblicke in Alkohol und lässt, nachdem man sie herausgehoben, den Alkohol abtropfen. Nach diesem wird die Platte bei mässiger Wärme getrocknet. Das photographische Bild auf der Platte ist jetzt fertig.

Dieses Bild ist weiss und erscheint auf braungelblichem Grunde; es ist oft von grosser Schönheit, und scheinbar von der Oberfläche vortretend. Das Bild einer schwarzen Spitze hat z. B. das Ansehen einer wirklichen weissen Spitze, welche auf die bräunliche Platte aufgeklebt ist. Die Weisse des Bildes rührt davon her, dass das Wasser alles chromsaure Kali gelöst hat und auch viel Gelatine. Während dieser Lösung werden vom Wasser die Partieen hinweggewaschen, auf welche es einwirkte, welcher Erfolg auch nach dem Trocknen noch eintritt; so befindet sich das Bild nicht mehr auf dem allgemeinen Niveau der Oberfläche und dies ist die Ursache der schon erwähnten angenehmen Wirkung. Es handelt sich jetzt darum, eine Flüssigkeit zu finden, welche das erhaltene Bild graviren könnte. Nach den so eben gemachten Beobachtungen, dass das Wasser auf die auf Gelatine erzeugten photographischen Bilder einwirken kann, sieht man die Möglichkeit einer solchen Gravirung. Eine auf die Platte gegossene auflösende Flüssigkeit muss da zuerst einwirken, wo sie den geringeren Widerstand findet, d. h. an den Stellen, wo die Dicke der Gelatineschicht durch die lösende Wirkung des Wassers vermindert worden ist. Auf diese Art wirkt in den ersten Augenblicken verdünnte Salpetersäure, wenn

man sie auf die Platte giesst, bald aber durchdringt die Säure die ganze Gelatineschicht und zerstört so das Resultat, indem alle Theile der Platte angegriffen werden.

Die andern Flüssigkeiten, welche den Stahl graviren, wirken zum grössten Theil ähnlich wie Salpetersäure und man kann sie deshalb kaum anwenden.

Eine Flüssigkeit, welche hierzu sich eignet, d. h. welche auf den Stahl hinreichend auflösend einwirkt, ohne jedoch auf Gelatine eine chemische Wirkung auszuüben, und welche dieses nur wenig durchdringt, ist Platinchlorid. Um aber gute Erfolge zu erzielen, muss man es mit einer ziemlich genau bestimmten Menge Wasser mischen. Am besten ist es eine sehr gesättigte Lösung davon zu bereiten, diese hierauf mit $^1/_4$ ihres Volumens Wasser zu verdünnen, dann die Menge des noch zuzusetzenden Wassers durch Versuche zu ermitteln. Man giesst auf die horizontal gelegte Platte, welche man mit Wachs einzufassen nicht nöthig hat, etwas von der Lösung; wendete man mehr davon an, so würde ihre Undurchsichtigkeit verhindern, die auf der Platte entstandene Wirkung zu unterscheiden.

Die Platinlösung verursacht keine Gasentwicklung auf der Platte; aber nach Verlauf von 1 oder 2 Minuten sieht man das weisse photographische Bild sich schwärzen, ein Zeichen, dass die Lösung auf den Stahl zu wirken angefangen hat. Nach wiederum 1 oder 2 Minuten giesst man die überschüssige Platinlösung ab, trocknet die Platte mit Fliesspapier, wäscht sie hierauf mit sehr Kochsalzhaltigem Wasser, und indem man die Platte mit einem feuchten Schwamm stark reibt, entfernt man leicht die Gelatineschicht und man sieht dann die erhaltene Gravirung.

Zahlreiche Versuche des Verf. mit Gummi oder Albumin statt Gelatine, oder mit Mischungen dieser Substanzen in verschiedenem Verhältniss haben ihn zu der Ueberzeugung geführt, dass die Gelatine allein angewendet den besten Erfolg hat. Man kann das so eben beschriebene Verfahren auf verschiedene Art verändern, und ebenso die daraus hervorgehende Wirkung der Gravirung. Eine der wichtigsten Veränderungen besteht darin, dass man die mit einer empfindlichen Schicht überzogene Stahlplatte zuerst mit Kreppflor oder schwarzer Gaze bedeckt, und dann starkem Sonnenlichte aussetzt. Nach genügender Ein-

wirkung findet man eine Menge durch den Krepp erzeugte Linien auf der Platte. Hierauf bringt man statt des Krepps irgend ein Object, z. B. ein undurchsichtiges Pflanzenblatt auf die Platte und setzt diese einige Minuten lang starkem Sonnenlichte aus. Nach abermals genügender Einwirkung findet man die ganze ausserhalb des Blattes befindliche Oberfläche verdunkelt, und die durch den Krepp hervorgebrachten Linien vollständig zerstört, während diese Linien immer noch über dem Bilde des Blattes vorhanden sind, welches sie bedeckte. Gravirt man die Platte nun auf die angegebene Weise, so erhält man eine Gravirung, welche ein mit innern Linien bedecktes Blatt darstellt. Diese Linien enden an den Rändern des Blattes und fehlen auf den übrigen Theilen der Platte vollständig. Ein Abdruck dieser Gravirung hat, in geringer Entfernung betrachtet, das Ansehen eines gleichförmig schattirten Blattes.

Nähme man anstatt des gewöhnlichen Krepps ein ausserordentlich feines Fabrikat, und nähme man das photographische Bild von dem fünf- bis sechsfach zusammengelegten Zeuge, so würde man so feine und zahlreiche sich kreuzende Linien erhalten, welche die Wirkung einer gleichförmigen Schattirung auf der Platte, selbst nahe betrachtet, hervorbringen müssten. Der Verf. hält es für vortheihaft, sich dieser Methode zu bedienen, weil die geraden und feinen auf Stahl gravirten Linien, die Druckerschwärze gut annehmen.

XLVIII.

Weitere Mittheilungen über die krystallisirbare Proteïnsubstanz des Bluts.

Von

C. G. Lehmann.

(Aus den Berichten der k. sächs. Ges. der Wissensch. zu Leipzig 1853.)

Fortgesetzte Untersuchungen über die Bildungsweise jenes Blutbestandtheils, den man wohl vorläufig *Hämatokrystallin* nennen könnte, haben mich zu folgenden Resultaten geführt,

nach denen es nun möglich ist, fast aus jeder Art von Blut jenen krystallisirbaren Stoff *in grössern Mengen* und zum Theil auch *chemisch rein* darzustellen. Die ersten Versuche, welche ich in dieser Beziehung anstellte, wurden mit dem Blute von Meerschweinchen ausgeführt, da aus diesem, wie die Krystallisation unter dem Mikroskop zeigt, am leichtesten jene Krystalle zu erhalten waren. Zunächst überzeugte ich mich, dass weder die Abwesenheit von Fibrin, noch die Anwesenheit von Serum (wie man zuweilen geglaubt hat), zur Bildung der Krystalle nothwendig ist; denn wenn man z. B. fein geschnittenen Blutkuchen von Meerschweinchen oder Katzen, Hunden und dergl. drei oder viermal mit einem gleichen Volumen Wasser anrührt und auswäscht, so kann man selbst aus den letzten Auswaschflüssigkeiten, die gewiss nur Spuren von Serumbestandtheilen enthalten; nach dem sogleich zu beschreibenden Verfahren die schönsten und reinsten Krystalle erhalten. Hieraus, so wie aus mehrern andern hier nicht erst ausführlich zu beschreibenden Versuchen geht deutlich genug hervor, dass die *Gegenwart von Serum ohne allen Einfluss* auf die Bildung jener Krystalle ist. Aus dem Serum selbst aber sind weder auf dem von mir eingeschlagenen Wege im Grossen noch durch das mikromechanische Verfahren (unter dem Deckplättchen), irgendwelche Krystalle zu erhalten, die auch nur entfernt ähnlich den Krystallen des Hämatokrystallins wären. Wir gehen daher wohl nicht zu weit, wenn wir glauben, dass diejenigen, welche aus dem Serum entweder ohne weiteres oder gar nach Coagulation der eiweisartigen Substanzen solche Krystalle erhalten zu haben wähnen, niemals die wahren Blutkrystalle zu Gesicht bekommen haben; dieselben mögen ganz recht haben, wenn sie die von ihnen gesehenen Serumkrystalle, die lange vor Entdeckung des Hämotokrystallins jeder aufmerksame Beobachter gesehen hat, für die bekannten Mineralsalze des Blutes halten.

Dass die *Gegenwart von Fibrin* der Bildung jener Krystalle nicht nur nicht hinderlich sei, sondern sogar eher förderlich, geht z. B. daraus hervor, dass, wenn man zerschnittenen oder zu einem feinen Brei zerquetschten Blutkuchen von Menschen, Hunden, Meerschweinchen, Igeln u. a. m. wiederholt mit Wasser auswäscht und dann an der Luft am Lichte einige Zeit liegen lässt, der vorher dunkelblaurothe Rückstand sich allmählich hell-

zinnoberroth färbt und unter dem Mikroskop die schönsten Krystalle zeigt. Im Fibrin des Meerschweinchenbluts zeigen sich dann oft die schönsten Rhombendodekaëder.

Nach der Entstehungsweise der Blutkrystalle, wie man sie unter dem Deckplättchen beobachtet, hätte man erwarten sollen, dass die Verdunstung der Flüssigkeit wenigstens ein wesentliches Beförderungsmittel ihrer Bildung sei: allein abgesehen davon, dass alle andern Mittel, die Verdunstung einzuleiten, entweder gar nicht oder nur unvollkommen zum Zweck führten, so deutete auch die grosse Schwerlöslichkeit der Krystalle darauf hin, dass sie nicht völlig identisch mit der ursprünglich in den Blutkörperchen gelösten Substanz sein dürften, und dass demnach die Atmosphäre noch in einer andern Weise als durch Beförderung der Verdunstung auf das Erscheinen der Krystalle hinwirken müsse. Es wurde früher schon gezeigt, dass z. B. das Blut der Meerschweinchen mindestens 7 p. C. der Krystallsubstanz liefert, während salz- und eiweisshaltiges ebensowohl als reines Wasser nur 0,17 p. C. an Krystallsubstanz aufzulösen im Stande ist. Es lag daher der Gedanke nahe, dass der Sauerstoff oder die Kohlensäure der Luft von Einfluss auf die Krystallbildung sein könnte. Ich liess deshalb nach verschiedenen Methoden Sauerstoff auf gewässertes und ungewässertes Blut einwirken: allein es entstanden nur in den letzteren Fällen (und zwar nur in denen, wo das Blut mit Wasser versetzt war) einige wenige Krystalle; indessen schien es, als ob solches Blut unter dem Deckplättchen sowohl als in dünnen Lagen an der Luft leichter Krystalle bildete, als nicht mit Sauerstoff behandeltes, gewässertes oder ungewässertes Blut. Ich leitete daher in solches Blut Kohlensäure und nach Verlauf von 5 bis 15 Minuten wurde die vorher dunkelrothe (durch Wasserzusatz stark durchscheinend gewordene) Flüssigkeit sehr trüb und lichtzinnoberroth, als ob mit Kohlensäure imprägnirtes Blut mit Sauerstoff behandelt worden wäre. Bei der mikroskopischen Untersuchung dieser Flüssigkeit ergab sich, dass die lichte Trübung lediglich von Ausscheidung jener tetraedrischen Krystalle herrührte. Es war also somit die Möglichkeit einer Darstellung jener Krystalle im Grossen erwiesen und somit der erste Schritt zur nähern chemischen Untersuchung der fraglichen Substanz gethan. Weitere Versuche lehrten nun, dass blosse Anwendung

von Kohlensäure nur von sehr geringem Einfluss auf Bildung der Krystalle sei; im günstigsten Falle wurden aus mässig gewässertem Blut, durch mehrstündiges Behandeln (Schütteln oder Hindurchleiten) mit Kohlensäuregas 1,3 p. C. Krystalle gewonnen, wogegen nach vorgängiger Behandlung mit Sauerstoff solches Blut 4 bis 7 p. C. der Krystallsubstanz lieferte. Auch bei diesen Versuchen über die Darstellung der Krystalle im Grossen zeigte sich, was Funke und Kunde schon bei der mikroskopischen Herstellung derselben beobachtet hatten, dass nämlich Zusatz von Wasser oder andern indifferenten Menstruen, welche zwischen Blutzelleninhalt und Intercellularflüssigkeit lebhafte endosmotische Strömungen erzeugen oder die Blutzellen bersten machen, eine wesentliche Bedingniss zum Erscheinen jener Krystalle ist. Wenn nun aber auch alle diese Bedingungen berücksichtigt und die Krystalle unter scheinbar vollkommen gleichen Verhältnissen darzustellen versucht wurden, so zeigten sich doch bei den quantitativen Bestimmungen, von denen mehrere schon früher (s. Ber. d. k. s. Ges. d. W. 1852. S. 79. D. Journ. LVIII. 95) mitgetheilt wurden, so erhebliche Schwankungen, dass diese nicht von der Individualität der Meerschweinchen, denen das Blut entlehnt wurde, abgeleitet werden konnten; der procentische Gehalt an krystallisirbarer Substanz schwankte diesen Versuchen nach zwischen 3,414 und 8,941. Es musste also hier noch ein anderer Einfluss auf die Krystallbildung wirksam sein. Derselbe gab sich mir bald (da nach der Bildung der Krystalle unter dem Deckplättchen kaum etwas anderes anzunehmen übrig blieb) als der des Lichtes zu erkennen, wie aus folgenden quantitativen Bestimmungen hervorgeht, die theils im December vorigen Jahres, theils im Januar des laufenden angestellt wurden.

Aus 100 Th. Blut eines Meerschweinchens wurden erhalten:

Bei sehr bedecktem Himmel	4,1	Th.	Krystallsubst.
Bei starkem Nebel und düsterem Himmel	3,9	„	„
Bei nebligem, düsteren Himmel	3,8	„	„
Bei zwar bedecktem, aber ziemlich hellem Himmel (Schnee)	4,8	„	„
Bei hellem Himmel ohne direkt. Sonnenlicht	5,3	„	„
„ „ „ „ „ „	5,4	„	„
„ „ „ „ „ „	5,6	„	„
„ „ „ „ „ „	5,8	„	„

In direktem Sonnenlicht	6,3 Th. Krystallsubst.
" " "	6,7 " "
" " "	6,8 " "
" " "	7,1 " "
" " "	7,1 " "
" " "	7,8 " "
" " "	8,1 " "

Diese Versuche waren es, welche zu der Muthmaassung, dass das Licht von Einfluss auf die Krystallbildung sei, Veranlassung gaben. Folgende Versuche dürften die Richtigkeit dieser Muthmassung ausser Zweifel setzen. Am 16. December wurde Abends bei Kerzenlicht das Blut eines Meerschweinchens gesammelt, in zwei gleiche Portionen getheilt und jede von beiden mit einem gleichen Volumen Wasser gemischt; durch die eine Quantität wurde 15′ lang, durch die andere 30′ lang Sauerstoffgas geleitet und dann beide während der Nacht einem langsamen Strome von Kohlensäuregas ausgesetzt; des andern Morgens wurden vor Aufgang der Sonne aus der ersten Portion nur 0,216 p. C. an trockner Krystallsubstanz gesammelt, aus der zweiten 0,611 p. C. Hierbei wurde die auffallende Beobachtung gemacht, dass die Krystalle nicht blos sehr klein, sondern auch sehr unregelmässig ausgebildet waren, kaum die tetraëdrischen Formen erkennen liessen und mehr Krystallfragmenten glichen. Wurde die von diesen Krystallen abfiltrirte Flüssigkeit noch am Tages- und Sonnenlichte dem Kohlensäurestrome ausgesetzt, so wurden daraus noch 1,450 p. C. Krystalle gewonnen, also immer weit weniger, als sonst beim trübsten Tageslichte erzeugt zu werden pflegten.

In einem andern Falle wurde das Blut eines Meerschweinchens am Tageslichte gesammelt, mit dem gleichen Gewichte Wasser gemischt, defibrinirt und in zwei Portionen getheilt, von denen die erste bei trübem Tageslichte, die andere an einem dunkeln Orte der Einwirkung der Gase ausgesetzt wurde; die erstere Portion lieferte auf 100 Th. Blut 5,589 Th. trockner Krystallsubstanz, die zweite jedoch nur 3,146 Th.

Derselbe Versuch wurde noch zwei Mal mit dem Blute je eines Meerschweinchens wiederholt, und in dem einen Falle aus dem am hellen Tageslichte behandelten 6,941 p. C. und aus dem im Dunkeln behandelten 2,894 p. C., im andern Falle aus dem

dem Sonnenlichte ausgesetzten 7,216 p. C., aus dem im Dunkeln befindlichen 3,014 p. C. trockner Krystallsubstanz gewonnen.

Dass in diesem Falle mehr Hämatokrystallin erhalten wurde, als wenn das Blut des Nachts jener Behandlung unterworfen worden war, mochte wohl daher rühren, dass jenes Blut während des Aufsammelns und Defibrinirens dem Tageslichte ausgesetzt war, ehe es im Dunkeln der Einwirkung der Gase unterlag. Dies bewiesen auch noch 3 Versuche, in denen das Blut des Nachts gesammelt, defibrinirt und weiter behandelt worden war. In keinem dieser Fälle wurden aus solchem Blute mehr als 0,812 p. C. trockner Krystallsubstanz erhalten. In allen diesen Fällen waren die Krystalle übrigens sehr unregelmässig.

Dürfte somit die Nothwendigkeit der Einwirkung des Lichts auf die Bildung der Blutkrystalle ausser Zweifel gestellt sein: so stellte sich von selbst die Frage, welchen Einfluss eine modificirte Anwendung der genannten Gase oder anderer Gase überhaupt auf die Bildung dieser Krystalle ausübten, zumal da man hoffen durfte, aus solchen Versuchen eine Anschauung über den innern Vorgang bei der Bildung dieser Substanz aus dem Blutkörpercheninhalte zu gewinnen. Letzteres ist nun zwar nicht der Fall gewesen, wenigstens wagen wir heute noch nicht, unsere Ansicht darüber auszusprechen, aber die hierauf bezüglichen Versuche bestehen in Folgendem:

Wurde durch defibrinirtes und gewässertes Meerschweinchenblut erst Kohlensäure $^1/_4$ Stunde bis 2 Stunden geleitet, so schieden sich auf nachmaliges Zuleiten von Sauerstoff durchaus keine Krystalle aus, wohl aber, wenn nachher, wo das Blut mit Sauerstoff imprägnirt war, wieder Kohlensäure angewendet wurde. Die Sauerstoffeinwirkung muss also der Kohlensäureeinwirkung stets vorangehen. Es geschah zwar zuweilen, dass auch ohne Einwirkung von Sauerstoff durch Kohlensäure allein die Ausscheidung einiger Krystalle erzielt wurde, allein weitere Versuche lehrten sehr bald, dass dies nur der Fall war, wenn das Blut während des Defibrinirens sehr lange der Atmosphäre exponirt gewesen war.

Wurde ferner durch eine Blutprobe, aus der sich durch obige Behandlung bereits einige Krystalle ausgeschieden hatten, Sauerstoffgas geleitet, so lösten sich die Krystalle allmählich wieder auf.

Zu öfterem wiederholte und modificirte Versuche zeigten ferner, dass das Blut mit Sauerstoff vollkommen gesättigt sein muss, um bei nochmaliger Behandlung mit Kohlensäure alle krystallisable Substanz des Blutes in Blutkrystallen auszuscheiden. Beim Schütteln des Blutes mit Sauerstoff war wenigstens das vierfache Volumen des Gases und eine $^1/_4$stündige Einwirkung desselben nothwendig, beim blossen Hindurchleiten aber mindestens eine halbstündige Einwirkung erforderlich, um die grösstmögliche Menge Krystallsubstanz aus demselben Blute zu erzielen. Beim Schütteln mit Kohlensäure erschienen dann schon nach wenigen Minuten, beim Hindurchleiten nach mindestens einer Viertelstunde die Krystalle und mit ihnen die hellrothe Trübung des Bluts.

Ozonisirter Sauerstoff, durch Schütteln von feuchter atmosphärischer Luft mit wasserfeuchten Phosphorstückchen erhalten, war ohne bemerklichen Einfluss auf die Krystallbildung.

Was die Einwirkung des *Wasserstoffgases* betrifft, so seien hier folgende Versuche angeführt: durch defibrinirtes und wie gewöhnlich gewässertes Blut wurde ein lebhafter Strom von Wasserstoff geleitet; die Flüssigkeit färbte sich bald sehr dunkel; nach $^3/_4$ Stunden ward die Flüssigkeit in den Sauerstoffstrom gebracht, allein selbst zweistündige Einwirkung des letztern brachte trotz sehr günstigen Sonnenlichts keine Spur von Krystallen hervor; auch mehrmalige Behandlung mit Wasserstoff erzeugte keine Krystalle; unter dem Mikroskop waren nur farblose Blutkörperchen in so behandelter Flüssigkeit sichtbar. Bei Behandlung des Blutes von demselben Thiere mit Sauerstoff und Kohlensäure wurden 7,8 p. C. Krystallsubstanz erhalten. Zwei ähnliche Versuche mit Meerschweinchenblute führten zu demselben Resultate, dass nämlich Sauerstoff und Wasserstoff Krystalle aus dem Blute zu erzeugen nicht im Stande seien und dass Wasserstoff die Stelle der Kohlensäure dabei nicht zu vertreten vermöge. Ganz anders verhielt es sich aber, wenn das Wasserstoffgas dem Sauerstoffgase substituirt wurde, d. h. wenn durch das Blut erst Wasserstoff und dann Kohlensäure geleitet wurde, eine um so auffallendere Erfahrung, als aus dem Obigen die Wichtigkeit des Sauerstoffs bei der Krystallbildung so entschieden erwiesen scheint. Durch das Blut eines Meerschweinchens, welches einer gleichzeitig angestellten Probe zufolge durch Be-

handlung mit Sauerstoff und Kohlensäure bei bedecktem Himmel 5,772 p. C. Krystallsubstanz lieferte, wurde $1^1/_2$ Stunde lang reines oxygenfreies Wasserstoffgas geleitet; das Blut wurde dadurch sehr dunkel gefärbt, unter dem Mikroskop waren darin weder rothe Blutkörperchen noch Krystalle wahrzunehmen, sondern nur farblose Blutzellen; als darauf 10 Minuten lang Kohlensäure angewendet wurde, schieden sich die schönsten Tetraëder aus; an Krystallsubstanz wurden aber auf 100 Th. Blut nur 3,799 Th. gewonnen. Einige andere Versuche gleicher Art führten zu demselben Resultate.

Das Blut eines andern Meerschweinchens, welches nach der gewöhnlichen Behandlung mit Sauerstoff und Kohlensäure im Sonnenlichte 7,085 p. C. Krystallsubstanz lieferte, schied nach $1^1/_4$stündlicher Einwirkung von reinem Wasserstoffgas und nachmaliger $^1/_4$stündlicher Einwirkung von Kohlensäure 3,500 p. C. Hämatokrystallin aus. Das Blut eines dritten Meerschweinchens, welches mittelst Sauerstoff und Kohlensäure bei sehr starkem Nebel 3,49 p. C. Krystallsubstanz ausschied, lieferte mittelst Wasserstoff und Kohlensäure nur 1,71 p. C. Ist die Lufttemperatur etwas hoch und leitet man länger als $1^1/_2$ St. Wasserstoffgas durch das Blut, so zersetzt sich letzteres, wie ich schon früher bei Untersuchung des Gasgehaltes im Blute (s. Ber. d. K. s. Ges. d. Wiss. 1847 S. 97) beobachtete; dann entstehen natürlich keine Krystalle; dies beobachtet man besonders, wenn man bei Sommertemperatur das Blut dem Sonnenlichte aussetzt, während Wasserstoff darauf einwirkt.

Dass der Wasserstoff hier die Stelle des Sauerstoffs vertreten solle, wie doch aus diesen Versuchen hervorzugehen scheint, ist eine so inepte Annahme, dass der Erfolg jener Experimente wohl anders gedeutet werden muss. Sehr nahe liegt dabei der Gedanke, dass theils der schon im kreisenden Blute enthaltene, theils der diesem aus der Atmosphäre beim Sammeln und Defibriniren zugeführte Sauerstoff es ist, welcher die Bildung jener immerhin geringen Menge von 3 p. C. Krystallsubstanz erzeugt. Einzig und allein möchte aber doch wohl auf diese Weise jene Erfahrung nicht zu erklären sein; denn wir sahen oben, dass, wenn nur Kohlensäure auf das Blut einwirkt, wo also auch beim Sammeln und Defibriniren das Oxygen der Atmosphäre Zutritt zum Blute hatte, doch selbst im günstigsten Falle nur 2 p. C.

Krystallsubstanz gebildet wurde. Möglich ist es indessen, dass während des Durchleitens von Wasserstoffgas (beim Schütteln des Bluts mit Wasserstoffgas war eine quantitative Bestimmung nicht leicht zu erzielen) wegen des Schäumens und der mindern Attraction des Wasserstoffs zum Blute der Sauerstoff der Atmosphäre von letzterem weniger abgehalten wird, als in einem reinen Kohlensäurestrome.

Die folgenden Versuche lehren, dass bei Darstellung der fraglichen Krystalle das Sauerstoffgas durch *Stickstoffoxydul*, wenn auch nicht vollständig, ersetzt werden kann.

Meerschweinchenblut, welches bei hellem Himmel (aber ohne directes Sonnenlicht) nach Behandlung mit Sauerstoff und Kohlensäure 7,049 p. C. Hämatokrystallin ausschied, lieferte mit Stickstoffoxydul (einstündige Einwirkung) und Kohlensäure 5,091 p. C. der Krystalle. Im Stickstoffoxydulgase wurde das wie gewöhnlich mit einem gleichen Gewichtstheile Wasser versetzte defibrinirte Blut dunkelpurpurroth; unter dem Mikroskop waren vor Anwendung der Kohlensäure nur farblose Blutkörperchen wahrzunehmen, welche wie gallertartig aufgequollen erschienen. Das Blut eines andern Meerschweinchens lieferte im Sonnenschein nach ¼stündiger Einwirkung von Stickstoffoxydul und nachmaliger 10 Minuten langer Einwirkung von Kohlensäure 5,462 p. C. Hämatokrystallin, während es nach der gewöhnlichen Methode 7,385 p. C. ausschied.

Kohlenoxydgas färbt das gewässerte Blut sehr dunkel, fast schwarz; es vernichtet in jedem Falle die Krystallisationsfähigkeit des Blutes, mochte es nach Behandlung des Bluts mit Sauerstoff oder vorher mit dem Blute in Berührung gebracht worden sein, oder mochte das mit Kohlenoxyd imprägnirte Blut auch noch so lange mit Sauerstoff und Kohlensäure behandelt worden sein; ja es wirkt auf die bereits gebildeten Krystalle zersetzend ein. Bekanntlich kann auch durch Kohlenoxyd geschwärztes Blut durch Sauerstoff nicht wieder seine lichte Farbe erlangen.

Nach diesen Mittheilungen über die Bildungsweisen je
Blutkrystalle fragt es sich nun, welches wohl das beste Ver
zu deren Darstellung sein möchte. Ich habe bi
Methode als die beste befunden. Das Blut wird i
Gefässe aufgefangen und dann, wo möglich vo
rinnung, mit ungefähr dem gleichen Gewi

destillirten Wassers gemischt; ehe der Blutkuchen sich contrahirt hat oder zu contrahiren (Serum auszupressen) anfängt, wird er mit einer Cooper'schen Scheere in mässig kleine Stücke zerschnitten. Um nun den Faserstoff weiter zu zerkleinern und von Blutkörperchen möglichst befreien zu können, bediene ich mich einer Spritze mit gläsernem Cylinder und gut schliessendem Stempel; an der Stelle der gewöhnlichen Canüle ist auf die Messingumfassung des Cylinders eine siebförmig durchlöcherte Platte von Messing aufzuschrauben. Soll nun das Blutcoagulum gehörig zerkleinert werden, so werden, nachdem der Stempel so weit als möglich herausgezogen und die siebförmige Platte abgeschraubt ist, von der Seite der letztern die Blutcoagula in den Cylinder eingetragen, jene Platte wieder aufgeschraubt und das Coagulum durch die Löcher derselben (die ungefähr 0,25 Mm. Durchmesser haben) hindurchgepresst und unmittelbar auf ein Leinwandfilter gegeben, aus welchem durch endliches Auspressen die cruorreiche Flüssigkeit gesammelt wird. Hat man über grössere Mengen Blut zu verfügen, wie das beim Blute von Menschen, Hunden und grösseren Säugethieren überhaupt der Fall ist, so ist es vortheilhafter, das ungewässerte Blut erst vollständig gerinnen, den Blutkuchen sich contrahiren zu lassen und das ausgepresste Serum abzugiessen, ehe man denselben gröblich zerschneidet und in die Spritze bringt; der auf dem Leinwandfilter verbleibende Faserstoff wird dann mit so viel Wasser ausgewaschen, dass die durchgelaufene Cruorflüssigkeit etwa mit dem gleichen oder $1^1/_2$fachen Volumen Wasser verdünnt ist. Durch die Cruorflüssigkeit, welche in einem starken Cylinder aufgesammelt worden ist, wird nun eine halbe Stunde lang Sauerstoffgas geleitet, so dass sich fortwährend auf deren Oberfläche grossblasiger Schaum befindet. Leitet man dann Kohlensäure durch die Flüssigkeit, so beginnt die Krystallbildung gewöhnlich schon nach 5 Minuten; wird die Behandlung mit Kohlensäure 10 bis 15′ lang fortgesetzt, so wird die Trübung sehr bedeutend und beim blossen Stehen hat sich die Krystallsubstanz im Verlauf von 2 Stunden vollständig ausgeschieden.

Diese Ausscheidung der Krystalle aus dem gewässerten Blute findet jedoch nur bei dem Blute von Meerschweinchen, Ratten und Mäusen, kurz solcher Thiere Blut statt, dessen Hämatokrystallin tetraëdrische Formen hat. Beim Blute anderer Thiere,

deren Hämatokrystallin in Prismen (die krystallographisch bisher noch nicht näher bestimmbar waren), in sechsseitigen Tafeln oder in reinen Rhomboëdern krystallisirt, wird man durch noch so lange fortgesetztes Hindurchleiten von Sauerstoff und Kohlensäure keine Krystalle erhalten. Der mikrochemischen Untersuchung nach war der Grund dieser Erfahrung bald zu ermitteln; ich habe früher (Ber. d. k. s. Ges. d. Wiss. 1852 S. 80) gezeigt, dass 1 Th. der tetraëdrischen Krystalle erst in ungefähr 600 Th. Wasser sich auflöst; die unter dem Mikroskop zwischen Deckplättchen und Objectträger gebildeten Krystalle dieser Art lösen sich daher sehr schwer in Wasser, während unter gleichen Verhältnissen befindliche prismatische, rhomboëdrische oder hexagonale Krystalle sich bei weitem leichter in Wasser auflösen; aus später von mir mit den prismatischen Krystallen des Hundebluts angestellten Versuchen ging übrigens hervor, dass diese sich schon in 90 Th. Wasser lösen. Es ist also klar, dass die grössere Löslichkeit der prismatischen, hexagonalen und rhomboëdrischen Krystalle der Grund ist, weshalb sich diese nicht aus der gewässerten Cruorflüssigkeit ausscheiden. Es möchte nun das einfachste erscheinen, um auch aus solchem Blute Krystalle zu erhalten, wenn man die Cruorflüssigkeit gar nicht mit Wasser verdünnte: allein abgesehen von andern Inconcinnitäten, welche ein solches Verfahren mit sich bringen würde, ergaben die auf diese Weise ausgeführten Versuche kein günstiges Resultat; es schieden sich entweder nur Spuren von Krystallen oder gar keine aus. Diese Erfahrung würde auffallend erscheinen, da auch z. B. im Hundeblute gegen 10 p. C. an Hämatokrystallin enthalten sind und demnach die Löslichkeit allein keineswegs an dem Nichterscheinen der Krystalle schuld sein kann, wenn nicht schon theils aus den früher von Funke gemachten, theils aus den von mir ausgeführten, unten näher beschriebenen mikroskopischen Beobachtungen deutlich genug hervorginge, dass zur Erzielung der Krystalle aus dem Blute eine wesentliche Umkehrung der endosmotischen Strömungen zwischen Blutzellen und Intercellularflüssigkeit erforderlich wäre, und dass der Inhalt der Blutkörperchen zum Theil in die letztere übertreten müsste. Die Verdünnung der Cruorflüssigkeit mit Wasser zeigte sich also als unvermeidlich. Um nun deren nachtheiligen Effect aufzuheben, kam es darauf an, die Lösungsfä

keit des Wassers für das Hämatokrystallin, nachdem es aus den Blutkörperchen ausgetreten ist, möglichst zu vermindern. Es lag auf der Hand, dass hierzu Spiritus am zuträglichsten sein dürfte; ich setzte daher zu der gewässerten Cruorflüssigkeit, nachdem Sauerstoff und Kohlensäure durch dieselbe geleitet worden war und während noch letztere hindurchgeleitet wurde, Spiritus in kleinen Portionen und sah die Flüssigkeit sich sehr bald trüben und endlich gar zu einem dichten Brei prismatischer oder hexagonaler Krystalle erstarren. Der Spiritus kann übrigens auch noch vor Anwendung der Gase der Cruorflüssigkeit zugesetzt werden und hat dann noch den Vortheil, dass er das Austreten des Hämatokrystallins aus den Blutkörperchen beschleunigt. An die Stelle des Alkohols kann übrigens auch oft mit gleich gutem Erfolge Aether gesetzt werden. Letzterer kehrt noch schneller als Alkohol die endosmotische Strömung zwischen Zellen und Intercellularflüssigkeit um. Bei den leicht löslichen prismatischen Krystallen reicht aber die Anwendung von Aether nicht aus; bei diesen ist immer ein, wenn auch nur geringer, Zusatz von Alkohol nothwendig; bei den hexagonalen und rhomboëdrischen Krystallen genügt es, zu der bereits mit Sauerstoff und Kohlensäure sattsam behandelten Flüssigkeit $^1/_{20}$ Volumen Aether zu setzen, um fast augenblicklich eine vollständige Ausscheidung des hexagonalen oder rhomboëdrischen Hämatokrystallins zu erzielen. Uebrigens haben schon Funke und Kunde bei ihren mikroskopischen Untersuchungen des Hämatokrystallins die Nützlichkeit einer Anwendung geringer Mengen von Alkohol und Aether erkannt.

Kann man aber auf diese Weise fast aus jedem Blute die diesem entsprechenden Krystalle darstellen, so sind dieselben doch noch weit davon entfernt, rein zu sein. Es scheint zwar für den ersten Blick durch das Mikroskop ein nicht ungünstiger Umstand, dass man neben den scharf contourirten Krystallen eine grosse Anzahl von den sonst so klebrigen Lymphkörperchen und unter sich zusammengeklebten Rudimenten farbiger Blutzellen beobachtet, die durch Schlämmen mit Wasser oder wässrigem Spiritus ziemlich leicht entfernt werden können, allein ebensowohl eine genauere mikroskopische Untersuchung als der Versuch, die scheinbar reinsten Krystalle in reinem Wasser zu lösen, zeigen deutlich genug, dass die Krystalle selbst noch viel

morphotische Elemente des Bluts einschliessen. Um eine Lösung des reinsten Hämatokrystallins der einen oder der andern Species zu bereiten, wurden die einmal gebildeten Krystalle so lange mit reinem oder spiritushaltigem Wasser geschlämmt, bis die filtrirte Flüssigkeit eine reine Lösung der krystallisirten Substanz darstellte, d. h. weder durch salpetersaures Silberoxyd, noch durch Quecksilberchlorid, noch durch Zinnchlorür gefällt wurde. Man durfte dann wohl sich für überzeugt halten, dass die Lösung weder Serumbestandtheile noch viel von den das Hämatokrystallin innerhalb der Blutkörperchen begleitenden Salzen enthielt. Mit solcher Lösung wurden die bereits früher (Berichte der königl. sächsischen Gesellschaft d. Wiss. 1852) mitgetheilten Reactionen ausgeführt. Leider wurde aber, wenigstens bis jetzt noch, die Erwartung getäuscht, aus jener reinen Lösung die Substanz wieder krystallisirt zu erhalten. Mit einem Worte, ein Umkrystallisiren jener Substanz, um eine *grössere Menge* reinen Materials zu sammeln, ist mir bis jetzt nur sehr unvollständig gelungen, was um so auffallender ist, als die Substanz durch ihre Lösung in Wasser keineswegs ihre Krystallisationsfähigkeit eingebüsst hat. Bringt man nämlich einen Tropfen solcher Lösung auf den Objectträger und bedeckt ihn, nachdem er etwa um $^1/_4$ verdunstet ist, mit einem Deckplättchen, so krystallisirt die Substanz ganz wie gewöhnlich, ja sie bildet dann meist grössere und ausgebildetere Krystalle, als die morphotische Bestandtheile enthaltende Cruorflüssigkeit. Es bedarf aber nicht einmal des Deckplättchens, um Krystalle zu erhalten. Bringt man nämlich in eine sehr flache Schale eine dünne Schicht jener Lösung und überlässt sie an der Luft der Verdunstung, so krystallisirt die Substanz, als ob man die Lösung eines gewöhnlichen Mineralsalzes hätte krystallisiren lassen; an den Rändern bilden sich zahlreiche Efflorescenzen, in der Mitte der Flüssigkeit die schönsten und grössten, mit blossem Auge sehr gut sichtbaren Krystallformen. Indessen ist dieses Verfahren durchaus nicht ausreichend, um sich eine zu weitern und genauern analytischen Versuchen genügende Menge zu verschaffen. Will man nämlich eine grössere Menge jener reinen Lösung der Selbstverdunstung überlassen oder versucht man, dadurch grössere Mengen zu gewinnen, dass man zu der eben auskrystallisirten Masse neue, obwohl immer kleine, Mengen setzt, so zersetzt sich selbst bei ziemlich niederen Temperaturen

die ganze Masse unfehlbar. Nicht bestimmt entscheiden mag ich, ob gegen 0° hin diese Substanz, gleich mehreren Mineralsalzen, ein wasserreicheres Hydrat bildet; oft gewann es solchen Anschein; die dann entstandenen Krystalle waren aber so zerfliesslich, dass ich darüber letzten Winter nicht zur Entscheidung kommen konnte. Kurz jeder Versuch, durch spontane Verdunstung grössere Mengen fester Krystallsubstanz zu sammeln, scheiterte an der leichten Zersetzbarkeit der Lösung. Wärme durfte demnach noch viel weniger zu Hülfe genommen werden.

Diesen vergeblichen Versuchen nach schien natürlich nichts einfacher, als das bekannteste Verdunstungsmittel, den Recipienten der Luftpumpe, in Anwendung zu bringen, zumal da man hier je nach dem Grade der Evacuation die Schnelligkeit der Verdunstung regeln zu können hoffen durfte. Allein im Vacuo konnten auf keine Weise Krystalle erzielt werden; ja es zeigte sich nach mannigfachen vergeblichen Bemühungen, dass eine Lösung, welche einmal unter der Luftpumpe gewesen war, ihre Krystallisationsfähigkeit vollständig verloren hatte. Diese durch zahlreiche, mannigfach modificirte Experimente bestätigte Erfahrung musste auf den Gedanken führen, dass die Lösung im Vacuo etwas verliere, was zur Krystallisation der Substanz erforderlich sei; natürlich war hier zunächst an Kohlensäure zu denken, da ja nach oben angeführter Darstellungsweise dieselbe gewissermaassen den letzten Anstoss zur Ausscheidung jener Krystalle giebt. Für diese Conjectur sprechen aber noch einige andere Thatsachen; die Krystalllösung entwickelt in der That bei der Evacuation geringe Mengen von Kohlensäure, die ich aber leider bis jetzt noch nicht quantitativ bestimmen konnte. Wurde ferner die Lösung mit etwas Essigsäure versetzt und neben reiner Lösung unter die Luftpumpe gebracht, so entwickelte jene schon bei einer Verminderung des Luftdrucks auf 1″ 8‴ ziemlich grosse Gasblasen, während die letztere erst bei 0″ 8‴ reichlichere Gasentwickelung zeigte. Endlich werden wir auch weiter unten noch Versuche namhaft machen, welche die Wahrscheinlichkeit darthun, dass einige Proteïnkörper die Fähigkeit besitzen, mit Kohlensäure Verbindungen einzugehen. Aus diesen Gründen musste es passend erscheinen, die im Vacuo concentrirte Flüssigkeit (welche am Rande der Verdunstungsfläche nur wenig feste Substanz verloren hatte) wieder mit Kohlensäure zu imprägniren, allein die oft

wiederholten Versuche dieser Art schlugen sämmtlich fehl; auch wenn vor dem Einleiten von Kohlensäure Sauerstoff durch die concentrirte Flüssigkeit geleitet worden war, erlangte sie ihr Krystallisationsvermögen nicht wieder. Es wurde ferner auch noch Zusatz von Alkohol und Aether zu Hülfe genommen, allein alle auf diese oder andre Weise modificirten Versuche führten nicht zu dem gewünschten Resultate.

Sonach bin ich bis jetzt noch ausser Stande geblieben, das vollkommen reine und unzersetzte Hämatokrystallin darzustellen und schlussfertigen Elementaranalysen zu unterwerfen. Um nur einen ungefähren Begriff von den quantitativen Verhältnissen zu erhalten, in welchen die Elemente in dem Hämatokrystallin zu einander stehen mögen, habe ich die aus Hundeblut gewonnenen Krystalle (die also noch Blutkörperchenhüllen u. dgl. enthielten) nach der gewöhnlichen Behandlungsweise mit Alkohol, Aether und Wasser Elementaranalysen unterworfen. Da auf diese Bestimmungen für jetzt kein besonderer Werth zu legen ist und erst spätere Analysen der reinen Substanz oder ihrer nächsten Umwandlungsprodukte zu schlussfertigen Resultaten führen können, so begnüge ich mich, hier nur die Endresultate jener vorläufigen Bestimmungen anzuführen; nach Abzug der Asche wurde in der trocknen und mit jenen Menstruis behandelten Krystallsubstanz des Hundes gefunden:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	55,41	55,24	55,18
Wasserstoff	7,08	7,12	7,14
Stickstoff	17,27	17,31	17,40
Sauerstoff mit etwas Schwefel	20,24	20,33	20,28

Die Verbrennungen wurden mittelst des Erdmann'schen Lampenapparats ausgeführt, die Stickstoffbestimmungen nach der Methode von Will und Varrentrapp.

Die coagulirte, mit Wasser, Alkohol und Aether ausgelaugte Substanz enthält nur wenig Schwefel; 0,434 Grm. Krystallsubstanz des Hundebluts gaben mit Aetznatron und salpetersaurem Kali u. s. w. behandelt 0,0075 Grm. schwefels. Baryt = 0,253 p. C. Schwefel.

0,6785 Grm. Substanz gaben 0,0104 Grm. schwefels. Baryt = 0,206 p. C. Schwefel.

0,6900 Grm. Substanz gaben 0,0125 Grm. schwefels. Baryt = 0,248 p. C. Schwefel.

Die entsprechende Substanz des Meerschweinchenbluts ergab folgende Resultate:

0,626 Grm. Substanz lieferten 0,024 Grm. schwefels. Baryt = 0,526 p. C. Schwefel.

0,6615 Grm. Substanz lieferten 0,0195 Grm. schwefels. Baryt = 0,405 p. C. Schwefel.

0,548 Grm. Substanz lieferten 0,0170 Grm. schwefels. Baryt = 0,426 p. C. Schwefel.

Ueber den Aschengehalt des Hämatokrystallins aus Meerschweinchenblut sind bereits früher (Ber. d. k. s. Ges. d. Wiss. 1852, S. 84) Mittheilungen gemacht worden.

In dem mit Alkohol, Aether und siedendem Wasser ausgelaugten Hämatokrystallin des Hundebluts fand ich auf:

0,278	Grm. Substanz	=	0,002	Grm.	oder	0,718	p. C. Asche,
0,426	„ „	=	0,004	„	„	0,938	„ „
1,122	„ „	=	0,009	„	„	0,802	„ „
1,5668	„ „	=	0,0135	„	„	0,861	„ „
4,2070	„ „	=	0,0337	„	„	0,801	„ „

In einer Probe Hämatokrystallin des Hundes, welches nur im Vacuo getrocknet, aber nicht mit Alkohol, Aether und heissem Wasser extrahirt worden war, wurden gefunden:

0,718	Grm. Substanz	=	0,0095	Grm.	oder	1,323	p. C. Asche,
1,077	„ „	=	0,0150	„	„	1,392	„ „

Diese Aschen enthalten hauptsächlich Eisenoxyd, neben diesen aber hauptsächlich metaphosphorsaure Salze; an Basen, Kalk und Talkerde und etwas Kali, so wie auch geringe Mengen von Schwefelsäure. Chlor ist in den Aschen der möglichst rein dargestellten Substanz eben so wenig als Natron nachzuweisen. Schon hier können wir nicht umhin, hervorzuheben, dass jene Metaphosphorsäure in dem löslichen, unveränderten Hämatokrystallin als gewöhnliche Phosphorsäure, saures, phosphorsaures Salz oder gepaarte Phosphorsäure enthalten ist.

Die mit der Asche der Krystalle des Meerschweinchen- (I.) und Hundebluts (II.) angestellten Analysen führten zu folgenden Resultaten:

	I.	II.
Eisenoxyd	48,648	63,842
Phosphorsäure	18,750	19,814
Kalk	5,314	5,963
Talkerde	1,411	0,970
Chlorkalium	22,984	5,212
Schwefelsaurer Kalk	2,384	3,458
	99,491	99,259

Die Asche der coagulirten und ausgewaschenen Krystallsubstanz enthält 91 bis 95,8 p. C. Eisenoxyd und neben diesem nur Phosphate.

Alle obigen quantitativen Bestimmungen sollen und können zu nichts anderem dienen, als vorläufig zu einer wenigstens ungefähren Vorstellung über die Constitution dieser noch so räthselhaften Substanz zu führen; denn, wie schon oft erwähnt, das untersuchte Hämatokrystallin enthält noch erhebliche und dazu ziemlich variable Mengen der Hüllen- und Kernsubstanz der farbigen und farblosen Körperchen des Blutes; es lässt sich daher z. B. nicht entscheiden, inwieweit der gefundene Schwefel- oder Salzgehalt dem Hämatokrystallin selbst oder den eingemengten morphotischen Elementen angehört. Zum Belege dieser Ansicht mögen nicht nur die in dem Obigen sichtbaren Schwankungen in den analytischen Resultaten dienen, sondern auch folgende directe Bestimmungen des Gehalts der auskrystallisirten Substanz an unlöslichen, morphotischen Elementen. Die Krystalle wurden zu dem Zwecke im Vacuo getrocknet und ihr Gewicht bestimmt, dann in Wasser gelöst und auf ein gewogenes Filter gegeben, auf welchem die Hüllen- und Kernmaterie in Form einer schleimigen, das Filter bald verstopfenden Masse zurückblieb.

0,9710 Grm. im Vacuo getrockn. Krystalle hinterliessen = 0,0915 Grm. oder 9,413 p. C. Unlösliches.

0,6875 Grm. im Vacuo getrockn. Krystalle hinterliessen = 0,0835 Grm. oder 12,144 p. C. Unlösliches.

0,8480 Grm. im Vacuo getrockn. Krystalle hinterliessen = 0,1180 Grm. oder 13,911 p. C. Unlösliches.

0,7880 Grm. im Vacuo getrockn. Krystalle hinterliessen = 0,1330 Grm. oder 16,857 p. C. Unlösliches.

Zum Theil gilt die eben gemachte Bemerkung auch von folgenden Bestimmungen:

Was zunächst die Hygroskopicität des prismatischen Hämatokrystallins aus Hundeblut betrifft (über die der entsprechenden

Substanz aus Meerschweinchenblut haben wir bereits 1852 in d. Ber. d. k. s. Ges. d. Wiss. S. 84 Mittheilung gemacht), so verloren 0,3140 Grm. lufttrockner Substanz im Vacuo = 0,0280 Grm. also — 9,790 p. C.; die 0,286 Grm. trockner Substanz zogen an der Luft bei etwa 15° C. in 14 Tagen, wonach sie keine Gewichtszunahme mehr erlitten, wieder 0,0273 Grm. Wasser an; 100 Th. im Vacuo getrockneter Substanz condensiren demnach 9,545 Th. Wasser oder hiernach würden 100 Th. lufttrockner Substanz 8,713 p. C. Wasser enthalten. Jene 0,3133 Grm. lufttrockner Substanz verloren im Luftbade bei + 120° nicht mehr als 0,0285 Grm. also 9,097 p. C. Wasser; demnach wird das Hämatokrystallin im Vacuo eben so vollständig entwässert, als bei höherer Temperatur.

Dass das Hämatokrystallin, so wie es oben dargestellt, keine chemisch reine Substanz ist, würde man neben den oben angeführten Gründen auch daraus schliessen zu dürfen glauben, dass durch Aether und Alkohol und nachmals auch durch Wasser noch verschiedene extractive Materien ausgezogen werden können, allein in diesen Extracten sind meist schon Zersetzungsprodukte des Hämatokrystallins enthalten; denn dasselbe geht durch diese Agentien in den unlöslichen Zustand über, wobei es mehrere organische Materien und saure Mineralsalze abscheidet. I. und II, sind die Resultate der Wägungen der einzelnen Extracte des tetraëdrischen Hämatokrystallins, III. die des prismatischen aus Hundeblut:

	I. p.C.	II. p.C.	III. p.C.
Extract durch Aether und absoluten Alkohol	0,705	0,730	1,220
Extract durch Spiritus von 83 p.C.	1,225	1,236	0,610
Extract durch Wasser	0,623	0,322	0,348
Ungelöstes	97,138	96,898	97,534
	99,691	99,186	99,712

In dem ätherisch-alkoholischen Auszuge ist allerdings Fett enthalten, welches nicht als Zersetzungsprodukt des Hämatokrystallins zu betrachten ist, sondern theils von dem im Blute suspendirten freien, bei der Krystallisation eingeschlossenen Fett herrührt, theils der Hüllen- und Kernsubstanz der Blutkörperchen angehört. Das spirituose Extract röthet Lakmus und enthält saure phosphorsaure Salze nebst organischer Materie (vielleicht eine gepaarte Phosphorsäure); zugleich findet man in der Asche

dieses Extracts immer etwas Eisen. Die Menge des Wasserextracts fällt verschieden aus, je nachdem die Substanz längere oder kürzere Zeit mit Wasser ausgekocht wird; beim Kochen mit Wasser scheint sich nämlich, wie bei andern Proteïnkörpern, eine dem Mulder'schen Proteïntritoxyd analoge Substanz zu bilden; wenigstens deuten die wenigen mit dem Wasserextracte angestellten Reactionen darauf hin; auch kann die Substanz noch so oft mit neuen Mengen Wasser gekocht werden, immer nehmen dieselben noch etwas auf.

Was die Löslichkeit des prismatischen Hämatokrystallins vom Hunde betrifft, so geben die einzelnen Bestimmungen auffallend differente Resultate. Der Löslichkeitsgrad der krystallisirten Substanz wurde dadurch zu bestimmen gesucht, dass die durch Schlämmen gereinigten Krystalle mit Wasser versetzt und längere Zeit damit umgerührt oder geschüttelt und dann filtrirt wurden, allein es war meist schon aus der Farbe der Lösung zu ersehen, dass von Proben verschiedener Darstellung oder, je nachdem die Flüssigkeit längere Zeit oder bei höherer Temperatur gestanden hatte, sich sehr verschiedene Mengen aufgelöst haben mussten. Wurden nun aus den filtrirten Lösungen die festen Rückstände bestimmt, so zeigten sich auch die Resultate sehr verschieden, wie folgende mehrfach wiederholte Bestimmungen erweisen:

(Bei 120° getr.)

20,806	Grm. Lösung	hinterliessen	0,105	Grm.	oder 0,504 p. C. festen Rückstand.
20,5835	„ „	„	0,106	„	oder 0,514 p. C. festen Rückstand.
21,364	„ „	„	0,1035	„	oder 0,484 p. C. festen Rückstand.
25,4095	„ „	„	0,1330	„	oder 0,523 p. C. festen Rückstand.
24,3415	„ „	„	0,2885	„	oder 1,185 p. G. festen Rückstand.
23,363	„ „	„	0,2350	„	oder 1,006 p. C. festen Rückstand.
21,666	„ „	„	0,6700	„	oder 3,092 p. C. festen Rückstand.
18,284	„ „	„	0,5765	„	oder 3,153 p. C. festen Rückstand

Diese Verschiedenheit in den Resultaten rührt von der leichten Wandelbarkeit der Krystallsubstanz her; sahen wir oben das Hämatokrystallin schon im Vacuo seine Krystallisirbarkeit in kürzester Zeit verlieren und sich in eine in Wasser sehr leicht lösliche Substanz verwandeln, so kann es nicht Wunder nehmen, dass auch beim Liegen der trocknen Substanz an der Luft oder bei längerer 4 bis 12stündiger Berührung mit Wasser eine ähnliche Umwandlung eintritt. Deshalb möchte ich auch gerade jene Bestimmungen für die richtigeren halten, bei denen am wenigsten feste Substanz gelöst gefunden ward, und in der That waren auch jene Versuche mit frisch bereiteten, noch nicht lufttrocken gewordenen Krystallen angestellt und die letztern nur etwa $^1/_2$ Stunde lang mit destillirtem Wasser tüchtig durchgeschüttelt worden, ehe die Lösung abfiltrint wurde. Wären nun demnach die vier ersten Bestimmungen der wahre Ausdruck für die Löslichkeit des Hämatokrystallins, so würde 1 Th. desselben in 190,6 Th. Wasser löslich sein. Die Krystalle lösen sich übrigens nicht eben schnell und leicht und es bedarf z. B. ziemlich langer Zeit und vielen Wassers, ehe die Hüllen- und Kernsubstanz durch Aussüssen völlig von Hämatokrystallin befreit ist.

Es ist unstreitig eine der wichtigsten, die Proteïnkörper betreffenden Fragen, in welchem Verhältnisse die durch Kochen unlöslich gewordene Substanz zu der löslichen stehe. Ich habe daher auch mit diesem Körper, der unter allen Proteïnstoffen im löslichen Zustande am reinsten dargestellt werden kann, einige Versuche auszuführen begonnen. An die eben angeführten Bestimmungen des Löslichkeitsgrades knüpfen sich am besten zwei Versuche, betreffend die Menge von festen Stoffen, welche sich beim Gerinnen des Hämatokrystallins von demselben trennen und in der Flüssigkeit gelöst bleiben. Zu dem Zwecke ward von einer gesättigten Hämatokrystallinlösung der feste Rückstand durch Verdunsten u. s. w. ermittelt; und von derselben Lösung eine andere gewogene Probe erhitzt und die Menge des Coagulums bestimmt. Um das coagulirte Hämatokrystallin gut filtrirbar zu machen, fand ich es vortheilhaft, der Lösung vor dem Sieden ungefähr $^1/_{20}$ ihres Volumens Spiritus zuzusetzen; das auf dem Filter gesammelte Coagulum ward erst mit heissem Wasser dann mit siedendem Spiritus und endlich mit absolutem Alkohol ausgewaschen.

21,666 Grm. Lösung lieferten = 0,6720 Grm. oder 3,102 p. C. festen Rückstand.

24,420 Grm. Lösung lieferten = 0,7448 Grm. oder 3,050 p. C. Coagulum.

Also waren gelöst geblieben = 0,052 p. C. vom Coagulum getrennter Substanz.

18,284 Grm. Lösung lieferten = 0,5745 Grm. oder 3,142 festen Rückstand.

22,477 Grm. Lösung lieferten = 0,6890 Grm. oder 3,066 p. C. Coagulum.

Also waren gelöst geblieben = 0,076 p. C. vom Coagulum getrennter Substanz.

Im Mittel dieser beiden Versuche hatten also die in 100 Th. Lösung befindlichen 3,122 Theile Hämatokrystallins durch die Gerinnung 0,064 Th. oder 100 Th. trockener reiner Krystallsubstanz = 2,05 p. C. fester Bestandtheile eingebüsst, d. h. also das Coagulum enthielt 2,05 p. C. fester Bestandtheile weniger als das lösliche Hämatokrystallin. War auch die in diesen Lösungen befindliche Substanz bereits in einem gewissen Grade schon verändert (insofern dies aus der relativ grossen Menge gelösten festen Stoffs zu schliessen ist), so dürften diese Bestimmungen doch nicht ganz zu verwerfen sein, da sie eine ziemlich gute Uebereinstimmung mit den Resultaten der oben angeführten Untersuchungen des Hämatokrystallins auf seine extractiven Bestandtheile gewähren. Wir fanden nämlich dort, dass nach dem Mittel dreier Analysen 100 Th. trockener Krystallsubstanz 2,81 Th. festen Stoffs durch Extraction mit Aether, Alkohol und Wasser verlieren, zugleich der beste Beweis, dass jene extrahirten Materien, die den Krystallen wohl ursprünglich nicht mechanisch beigemengt waren, so durch den Uebergang der ursprünglichen Substanz in die coagulirte von dieser getrennt worden waren.

Es liegt nun auf der Hand, dass eine sorgfältige Vergleichung der Constitution der coagulirten Materie mit den durch die Coagulation von diesen getrennten Stoffen nicht blos Aufschluss über den Gerinnungsprocess selbst, sondern auch über die wahre Constitution der ursprünglich krystallisabeln Materie geben muss, ohne dass diese selbst im chemisch reinen Zustande untersucht werden konnte. Obgleich eben noch mit der Unter-

suchung dieses Gegenstandes beschäftigt, kann ich doch nicht umhin, vorläufig auf einige dabei beobachtete Thatsachen aufmerksam zu machen. Schon die einfache Prüfung der vom Coagulum abgelaufenen Flüssigkeit, betreffs ihrer Reaction auf Pflanzenfarben, führt auf einen interessanten Umstand; während nämlich, wie bekannt, gewöhnliche Eiweisslösung nach der Coagulation des Albumin deutlich alkalisch oder alkalischer als vorher, reagirt, zeigt die vom Coagulum des Hämatokrystallins abgelaufene Flüssigkeit saure Reaction auf Lakmus. Diese Reaction, welche namentlich bei einiger Concentration der Flüssigkeit stark hervortritt, rührt hauptsächlich von sauren phosphorsauren Alkalien, Kalk und Magnesia her, die Flüssigkeit enthält aber noch eine organische Säure, welche mit den meisten Basen lösliche, syrupartige, nicht krystallisirbare Salze bildet. Wird der Rückstand dieser Flüssigkeit stark verkohlt, so findet man darin viel saure phosphorsaure Salze, in der weissgebrannten Asche aber nur metaphosphorsaure Salze mit etwas schwefelsaurem Kalk. Schon aus diesen wenigen Daten erhellt, dass sich bei der Gerinnung des Hämatokrystallins von diesem saure phosphorsaure Salze und eine saure organische Materie abspalten, wonach wohl vorläufig die lösliche Krystallsubstanz als eine Verbindung einer gepaarten Phosphorsäure zu betrachten sein dürfte, die beim Erhitzen, wie die Holzschwefelsäure in Dextrin und Schwefelsäure, in die coagulirte Materie und freie Phosphorsäure oder saure Phosphate zerfällt.

Die Erfahrung, dass beim Gerinnen eines Proteïnkörpers eine Säure oder ein saures Salz frei wird, ist übrigens durchaus nicht neu; schon Berzelius (Lehrb. d. Ch. 4. Aufl. Bd. 9. S. 527) wies vom *Globulin der Krystalllinse* nach, dass es beim Gerinnen eine saure Flüssigkeit bildet, während die Lösung vorher schwach alkalisch reagirte; hier rührt die Reaction meinen Erfahrungen nach nicht von Phosphorsäure, sondern nur von einer organischen Säure her. Auf weitere Unterschiede zwischen Hämatokrystallin und Linsenglobulin werden wir noch weiter unten zurückkommen. Hier sei nur noch nebenbei bemerkt, dass das Globulin auch darin für den ersten Blick einige Aehnlichkeit mit dem Hämatokrystallin zu haben scheint, dass es aus seiner wässrigen Lösung *durch Kohlensäure ausgeschieden* wird; allein bei näherer Betrachtung werden doch die erheb-

lichsten Unterschiede sichtlich. Das Globulin wird nämlich, wenn man durch eine klare Lösung desselben Kohlensäure leitet, vollständig ausgeschieden; der Niederschlag ist in kohlensaurem Wasser durchaus unlöslich, weiss, flockig gallertartig und zeigt unter dem Mikroskop selbst bei den stärksten und besten Vergrösserungen nicht die geringste Spur von Krystallisation, möge man auch das Verfahren der Präcipitation durch Kohlensäure noch so vielfach abändern. Leitet man aber durch die kohlensaure Flüssigkeit, aus welcher sich das Globulin abgeschieden hat, Sauerstoff oder lässt sie nur an der atmosphärischen Luft stehen, so löst sich das Globulin wieder vollständig auf, während das auskrystallisirte Hämatokrystallin nur in sehr geringer Menge wieder in Lösung übergeht. Caseïnlösungen werden durch Kohlensäure nur wenig getrübt und scheiden, auch wenn man sie demselben Verfahren wie die Cruorflüssigkeit unterwirft, nicht eine Spur krystallinischer Substanz ab. Lösungen des gewöhnlichen alkalischen Eiweisses werden durch Kohlensäure, auch nach Behandlung mit Sauerstoff nicht im mindesten getrübt. Es ist mir also bis jetzt noch nicht gelungen, *auf dem oben bezeichnetem Wege* einen andern Proteïnkörper zur Krystallisation zu bringen, als jenen eisenhaltigen Bestandtheil der rothen Blutkörperchen.

Wenn auch nicht so viel andere Gründe für den Paarungscharakter des Hämatokrystallins sprächen, so würde doch die so verschiedene Krystallform der aus den Blutzellen verschiedener Thiere entsprungenen Substanz es wahrscheinlich machen, dass hier analog gepaarte Verbindungen vorliegen. Nach einer neuerdings von mir gemachten Beobachtung kennen wir jetzt vier der Hämatokrystallingruppe angehörige Verbindungen, nämlich:

1) Das *prismatische* Hämatokrystallin, von Funke im Blute der Milzvenen der Pferde und Hunde und im Blute der Fische entdeckt; dasselbe findet sich im Blute der meisten Thiere; ich fand es unter andern auch im Blute des Igels. Die mikrokrystallometrischen Messungen der mannigfachen Formen, welche bei der Krystallisation dieser Substanz vorkommen, haben leider noch nicht zu so genauen Resultaten geführt, dass sich dieselben in ein bestimmtes krystallographisches System einreihen liessen: allein soviel leuchtet doch aus den bisherigen, obwohl sehr schwankenden Messungen ein, dass wir hier unter den prisma-

tischen Formen zwei, verschiedenen Systemen angehörige, Gestalten zusammenwerfen; denn auch die zuweilen sich ausscheidenden schönen rhombischen Tafeln zeigen so verschiedene Winkelverhältnisse, dass sie nicht auf ein System zu reduciren sind. Es wird daher wahrscheinlich, dass wir unter dem prismatischen Hämatokrystallin zwei verschiedene Körper derselben Gruppe zusammen fassen, so wie es auch an sich nicht unwahrscheinlich ist, dass die Krystallsubstanz des Bluts der Fische eine andere sein wird, als die des Menschen und der grössern Säugethiere, während doch schon das Blut der kleinern Säugethiere ein Hämatokrystallin von so ganz differenten Formen liefert.

2) Das tetraëdrische Hämatokrystallin von F. Kunde entdeckt, findet sich nicht nur im Blute des Meerschweinchens, sondern auch in dem der Ratte und der Maus, kommt auch in mehrern vom Octaëder abgeleiteten Formen vor, ist das schwer löslichste von allen Körpern dieser Gruppe.

3) Das hexagonale Hämatokrystallin, von Kunde im Blute der Eichhörnchen entdeckt, ist bis jetzt im Blute keines andern Thieres gefunden worden; dasselbe bildet entweder grosse sechsseitige Tafeln oder sechsseitige, rosettenförmig gruppirte Prismen, ist etwas löslicher als das tetraëdrische, aber viel schwerer löslich als das prismatische.

4) Das rhomboëdrische Hämatokrystallin, von mir im Blute des Hamsters gefunden, krystallisirt bei allmählicher Verdunstung in offnen Gefässen und unter den Deckplättchen in Rhomboëdern, deren Winkelverhältnisse ungefähr = 60° 120° sind, oder im Grossen durch Einleiten von Sauerstoff und Kohlensäure in die Cruorflüssigkeit in äusserst feinen, sechsseitigen Tafeln, in denen hie und da Blutkörperchenrudimente sichtbar sind. Rücksichtlich seiner Löslichkeit scheint es einigen Präliminarversuchen zufolge zwischen dem hexagonalen und prismatischen zu stehen.

Was die erste Entstehung der Krystalle dieser Körper und ihr Wachsthum unter dem Mikroskop betrifft, so ist darüber schon von Funke und Kunde (Henle's und Pfeuffer's Zeitschr. f. rat. Med. Bd. 2 S. 199 und 288) ziemlich ausführlich berichtet worden; doch sind einige Fragen in Bezug auf diesen Gegenstand noch zweifelhaft geblieben, die ich zur Entscheidung zu bringen versucht habe.

Funke ist nach an Fischblute gemachten Beobachtungen nicht abgeneigt zu glauben, dass die Krystallisation schon innerhalb der Blutkörperchen beginnen könne; nach dem, was ich selbst an einem Präparate von Funke gesehen, schien es mir allerdings, als ob die Hüllen der elliptischen Blutkörperchen sich contrahirt und an ein in ihnen enthaltenes Stäbchen oder Säulchen angelegt hätten; bei vorsichtigem Verdünnen mit Wasser quollen die Blutkörperchen wieder auf und nahmen ihre elliptische Gestalt wieder an; der Umstand, dass die sogenannten Kerne der Frosch- und Fischblutkörperchen stets erst, nachdem das Blut einige Zeit der Luft exponirt war, zum Vorschein kommen, scheint jene Ansicht plausibel zu machen, zumal da auch Kölliker prismatische Krystalle in den Blutkörperchen einer Lacerte schon vor längerer Zeit gesehen hat. Auch die Grösse der rothen Blutkörperchen der Fische und die bedeutendere Resistenz ihrer Hüllenmembranen spricht für die Möglichkeit, dass unter besondern Verhältnissen Krystalle innerhalb der Zellen des Bluts von Fischen und Amphibien entstehen können. Ich selbst habe bis jetzt noch kein dem Funke'schen ähnliches Bild reproduciren können. Für das Blut der Säugethiere möchte ich aber mit Kunde selbst die Möglichkeit in Abrede stellen, dass innerhalb der Blutkörperchen je ein Krystall entstehen könne. Sowohl die unmittelbare Beobachtung der Blutkörperchen und der ersten Bildung der Krystalle unter dem Mikroskop als die sich an solche Wahrnehmungen knüpfenden Folgerungen über die endosmotischen Strömungen, welche vor der Krystallisation eintreten, sprechen gegen Bildung von Krystallen innerhalb der Blutkörperchen. Zur Beobachtung bediente ich mich eines Amici'schen Instrumentes neuester Construction, welches bei einer mit unverzeihlicher Nachlässigkeit gearbeiteten Montirung rücksichtlich des optischen Apparats den vorzüglichsten Instrumenten englischer und amerikanischer Arbeit gleichkommt; bei Anwendung der stärksten Objective dürfte es rücksichtlich seiner „penetrirenden Kraft“ (G. Mohl) durch kein auf dem Continente erzeugtes Instrument erreicht werden. Bringt man unter das Mikroskop einen Tropfen Blut (am vortheilhaftesten ist Meerschweinchen- oder Rattenblut, da bei diesen theils die Form theils die Schwerlöslichkeit des Hämatokrystallins eine schärfere Beobachtung der Bildung und des Wachsthums der Krystalle

gestattet), breitet den Tropfen durch ein dünnes Deckplättchen (sg. *Verre mince* oder *vetro sottile*) gleichförmig aus und lässt aus einer zu einem feinen Haarröhrchen ausgezogenen Pipette eine höchst geringe Menge Wasser zufliessen, so sieht man von der gewässerten Stelle aus die Blutkörperchen sich allmählich aufblähen; an der unmittelbaren Berührungsstelle sieht man die Blutkörperchen in helle sphärische Blasen übergehen, die wie schwach angehaucht erscheinen; je nach der Entfernung von dieser Stelle kann man die bekannten mannigfachen Formen, welche die Körperchen auf Zutritt von mehr oder weniger Wasser annehmen, sehr schön verfolgen, zumal wenn nicht lebhafte sichtbare Strömungen mit Ortsveränderung der einzelnen Körperchen eintreten. Je weniger Blut und je relativ weniger Wasser man verwendet hat, desto mehr wird die Beobachtung erleichtert, desto schneller beginnt natürlich die Verdunstung und die Ausscheidung der Krystalle. Die aufgeblähten Blutkörperchen bleiben noch bis zu einem bestimmten Grade der Verdunstung sphärisch, verjüngen sich aber in ihren Querdurchmessern erheblich, wie man sich leicht bei ins Ocular eingelegtem Glasmikrometer überzeugen kann; die frisch aufgequollenen sphärischen Blutkörperchen haben meist noch einen schwach gelblichen Schein, fangen dieselben aber einmal an, sich zu contrahiren, so ist kein Farbenunterschied mehr zwischen Körperchen und Intercellularflüssigkeit wahrzunehmen. Sind die sphärischen Körperchen bis zu einem gewissen Grade contrahirt, so erscheinen von den Contouren her einzelne Falten an ihnen, die sehr bald in wahrhafte Einschnürungen übergehen; solcher Einschnürungen bilden sich meist vier bis sieben; das Blutkörperchen macht dann etwa den Eindruck, wie 4 bis 6 an der Blattseite zusammengebundene Radieschen. Zeigen sich an einem solchen Körperchen gerade 6 Wulste, so wird durch die entsprechenden Einschnürungen ein Bild erzeugt, als ob in dem Körperchen selbst ein tetraëdrischer Krystall läge, öfter aber noch, als ob zwei derselben umgekehrt über einander lägen. Dies ist aber keineswegs der Fall, wie theils eine sorgfältige, fortgesetzte Beobachtung desselben Körperchens lehrt, theils auch daraus hervorgeht, dass dieselben Formen auch an den Blutkörperchen anderer Thiere, deren Blut prismatische oder rhomboëdrische Krystalle liefert, unter gleichen Verhältnissen beobachtet werden. Bei weiterem

Fortgang der Verdunstung werden die Blutkörperchen maulbeerförmig und collabiren endlich zu unregelmässig gezackten Klümpchen, welche die bekannten sternförmigen oder gegerbten Blutkörperchen darstellen; untersucht man dann ihre Gestaltung näher, so findet man immer, dass sie einen erheblich kleinern Dickedurchmesser als Längedurchmesser besitzen und sich demnach in gewissem Grade der Linsenform wieder genähert haben.

Die Krystallisation beginnt nicht immer zu einer und derselben, etwa der Form der Blutkörperchen entsprechenden Zeit, wahrscheinlich, weil sie eben nicht abhängig ist vom Grade der Verdunstung. Zuweilen und gar nicht allzu selten erscheinen, auch wenn die Verdunstung sehr langsam von Statten ging, gar keine Krystalle. Dies ist namentlich der Fall, wenn der Tropfen mittelst der Pipette aus der Tiefe einer Blutmasse geholt und alsbald mit dem Deckplättchen bedeckt wurde, wenn also der Tropfen nicht hinreichend mit der Luft in Berührung war. Daher mag es kommen, dass so Vielen bis heute die Versuche, Blut unter dem Mikroskop zur Krystallisation zu bringen, misslungen sind. Funke räth daher mit Recht an, man solle den gewässerten Blutstropfen vor dem Bedecken mit dem Deckplättchen erst „ein Weilchen verdunsten" lassen: allein nicht die Verdunstung ist es, sondern der Zutritt der atmosphärischen Luft, welche dieses Verfahren empfehlenswerth macht. Darum gelang auch Funke die Krystallisation immer eher bei nicht ganz frischem Blute, welches also einige Zeit an der Luft gestanden hatte. Indessen braucht man nur den etwas flachen oder ausgebreiteten Blutstropfen einige Mal anzuhauchen, um der Krystallisation sicher zu sein. Hervorzuheben ist aber hierbei, dass ich frisches Blut, welches nicht mit Wasser, wenn auch nur wenig, verdünnt worden, niemals habe Krystalle bilden sehen; eine Verdünnung des Blutes ist also, wie auch schon aus den Versuchen im Grossen hervorgeht, unbedingt nothwendig; schon aber, wenn der Blutstropfen durch öfteres Anhauchen etwas Wasser aufgenommen hat, zeigt er Spuren von Krystallisation. Es dürfte hiernach klar sein, dass nur, wenn Intercellularflüssigkeit bis zu einem bestimmten Grade verdünnt ist, jene endosmotischen (dem im kreisenden Blute entgegengesetzten) Strömungen eintreten, vermöge deren die das Hämatokrystallin gebende Substanz aus den Blutzellen fast vollständig

austritt und sich im Serum auflöst. Dies erweisen vorzüglich auch noch folgende Beobachtungen. Gewöhnlich sind im ganzen Objecte nicht eher Krystalle zu entdecken, als bis einige Blutkörperchen bereits ein collabirtes Ansehn erhalten haben; unter übrigens gleichen Bedingungen tritt die Krystallisation immer ein, wenn eine Anzahl Blutkörperchen bereits maulbeerförmig oder zackig geworden ist. Die Krystallisation beginnt dann nicht immer in nächster Nähe der veränderten Blutkörperchen, sondern gleichzeitig an verschiedenen Orten mehr nach dem Rande des Deckplättchens zu. Am Rande des Deckplättchens bilden sich aber meistens höchst unregelmässige krystallinische Massen aus in Form von Geschieben, Efflоresenzen oder pallisadenförmig geordneten flachen, scharf zugespitzten Säulen. Mehr vom Rande entfernt erscheinen ganz deutlich zwischen den theilweise noch blasenförmigen Blutkörperchen einzelne kleine Krystalle, die, sobald sie überhaupt nur sichtbar werden, sogleich die Tetraëderform zeigen; selten liegt ein solcher Krystall, der den Kern für die sich später entwickelnden grössern Krystalle bildet, unmittelbar an einem Blutkörperchen an, während man wohl hätte erwarten sollen, dass diese gerade als Ansatzpunkte den Krystallen hätten dienen sollen. Sehr bald wachsen diese kleinen Krystalle, so dass man sie, namentlich bei eingesetztem Ocularmikrometer, sich nach allen Dimensionen hin verdicken sieht. Erst während dieses Wachsthums kommen meistens die Krystalle mit den verzerrten und zusammengeschrumpften Blutkörperchen in Berührung, und diese werden allmählich von der Krystallsubstanz eingeschlossen. In den schönen und vollkommen treuen Abbildungen, welche Funke in seinem Atlas der physiologischen Chemie von den verschiedenen Blutkrystallen geliefert hat, erscheinen die Krystalle meist von ununterbrochener Continuität, theils da sie bei schwächeren Vergrösserungen und minder vollkommenem optischen Apparate aufgenommen worden sind, theils weil die Krystalle meist eine solche Dicke erlangt hatten, dass sie entweder völlig undurchsichtig geworden waren oder wenigstens den geringen Grad verschiedener Lichtbrechung, die durch die eingeschlossenen Körperchen bedingt, nicht deutlich genug hervortreten liessen; denn trotz der eingeschlossenen Blutkörperchen erscheinen die Kanten und Flächen der Krystalle fast immer vollkommen gradlinig. Die Stellen hinreichend

dünner Krystalle, an welchen Rudimente von Blutkörperchen liegen, erscheinen meist als lichtgelbe, sehr oft halbmondförmige Flecke in der lichtgranatrothen Grundmasse des Krystalls. Am schönsten sieht man die eingeschlossenen Blutkörperchen (und zwar die ursprünglich farblosen sowohl als die Rudimente der farbigen) an den äusserst dünnen sechsseitigen Tafeln, welche man aus Hamsterblut erhält, wenn dasselbe im Grossen mittelst Sauerstoff und Kohlensäure zur Krystallisation disponirt worden ist. Dort erscheinen die sechsseitigen Tafeln auch sehr unregelmässig und rissig; in einer derselben sind gewöhnlich 3 bis 6 Blutkörperchen eingeschlossen. Dass übrigens zwischen den Krystallen stets eine grosse Menge zackiger, contrahirter Blutzellenrudimente zu bemerken sind, die oft honigwabenförmig neben einander gruppirt erscheinen, bedarf kaum erst der Erwähnung (man sehe die 10. Tafel im Funke'schen Atlas).

Will man ein Blut auf seine Krystallisirbarkeit prüfen oder einen Tropfen reiner Lösung von Hämatokrystallin zur Krystallisation bringen (das letztere geschieht namentlich nicht immer so leicht), so lässt man einen Tropfen davon einige Zeit an der Luft stehen und haucht ihn, wenn es gewässertes Blut ist, einigemale an, lässt ihn dann soweit verdunsten, dass der Rand des Tropfens einzutrocknen anfängt und bedeckt ihn dann erst mit dem Deckplättchen; die Flüssigkeit breitet sich dann natürlich über den eingetrockneten Ring aus; an diesem aber bilden sich nun am leichtesten Krystalle und diese meist von relativ bedeutender Grösse.

Es sind von mir früher die Reactionen angeführt worden, welche eine Lösung von reinem tetraëdrischen Hämatokrystallin mit verschiedenen Säuren, Alkalien und Metallsalzen giebt (Ber. d. k. s. G. d. Wiss. 1852. S. 79—83). Das prismatische dem Hundeblute entlehnte Hämatokrystallin zeigt in seinen Reactionen durchaus keine wesentlichen Unterschiede vom tetraëdrischen; die Unterschiede sind meist nur von der verschiedenen Löslichkeit beider Körper abhängig; so ist natürlich schon die Farbe der Lösungen beider verschieden; während die des tetraëdrischen Körpers etwa pfirsichblüthfarben genannt werden kann, ist die des prismatischen granatroth; die des ersteren fängt bei + 63° an zu gerinnen, die des prismatischen zwischen 64 und 65°.

Salzsäure und Schwefelsäure bewirken aus der wässrigen

Lösung der tetraëdrischen Krystalle keine Fällungen, wohl aber aus der der prismatischen; verdünnt man jedoch die letztere bis auf ihr vierfaches Volumen mit Wasser, so bleiben auch hier jene beiden Säuren ohne Reaction, während umgekehrt Salzsäure und Schwefelsäure auch in jener Lösung Präcipitate erzeugen, wenn dieser das mehrfache Volumen der stark concentrirten Säuren zugesetzt wird. Im Uebrigen gilt von den Reactionen der prismatischen Substanz ganz dasselbe, was wir früher von denen der tetraëdrischen angeführt haben.

Eine Eigenschaft, welche in neuerer Zeit Panum (Arch. f. pathol. Anat. Bd. 3 G. 2 u. Bd. 4 G. 3) und Melsens (*Compt. rend. T. 33 p. 247—249*) fast gleichzeitig als dem Albumin eigenthümlich hervorgehoben haben, nämlich aus mit Essigsäure angesäuerter Flüssigkeit durch neutrale Alkalisalze und aus einer mit solchem Salze gesättigten Lösung durch Essigsäure gefällt zu werden, kommt nicht blos dem Albumin zu, sondern allen der Proteïngruppe angehörigen Körpern, und so auch dem Hämatokrystallin. Diese dem Panum'schen Acidalbumin analoge Substanz erhält man, wie dieses, frei von Säure, wenn man den auf die eine oder die andere Weise entstandenen Niederschlag in Wasser löst und von Neuem mit Chlornatrium, Salmiak, schwefelsaurem Natron u. dergl. fällt und dieses Verfahren so lange wiederholt, bis die concentrirte wässrige Lösung dieser Substanz keine Reaction auf Lakmus mehr ausübt. Die wässrige, salzarme Lösung erleidet beim Kochen nicht die geringste Trübung, setzt man aber mehr oder weniger Alkalisalz zu, so entsteht bei niederer oder höherer Temperatur ein Präcipitat d. h. je mehr Salz zugesetzt wird, bei desto weniger hoher Temperatur wird die Substanz aus der Lösung ausgeschieden, zeigt also auch in dieser Hinsicht ganz dasselbe Verhalten, wie dies zuerst Panum am Acidalbumin beobachtet hat. Panum hat die Reactionen des Acidalbumins nicht constant gefunden; ich fand an diesem metamorphosirten Hämatokrystallin, sobald dasselbe frisch bereitet war, stets folgende Eigenschaften: es bildet einen blassbräunlichen, etwa zimmtfarbenen Niederschlag, der in reinem Wasser erst etwas aufquillt, sich aber dann sehr leicht auflöst; er zeigt sich unter dem Mikroskop vollkommen amorph; beim Liegen an der Luft oder durch Eintrocknen wird er in Wasser fast völlig unlöslich. Eine gesättigte Lösung wird

selbst mit dem achtfachen Volumen Spiritus versetzt nicht getrübt, auch nicht durch Kochen oder auf Säurezusatz. Wird seine noch etwas säurehaltige Lösung mit Kali oder Ammoniak vorsichtig neutralisirt, so entsteht ein voluminöser Niederschlag, der sich in verdünntem Aetzammoniak leicht auflöst, aus dieser Lösung aber schon durch gelindes Erwärmen präcipitirt wird.

Salpetersäure und Schwefelsäure bewirken aus der Lösung des metamorphen Hämatokrystallins reichliche Niederschläge, Salzsäure dagegen nicht. Kaliumeisencyamür bewirkt ohne besondern Säurezusatz eine bedeutende Fällung. Schwefelsaure Talkerde, Alaun, schwefelsaures Kupferoxyd, Eisenchlorid, Zinnchlorür und neutrales essigsaures Bleioxyd erzeugen selbst beim Kochen keine Niederschläge, wohl aber basisch essigsaures Bleioxyd, salpetersaures Silberoxyd, Quecksilberchlorid und salpetersaures Quecksilberoxydul. Durch diese Reactionen unterscheidet sich also der fragliche Körper genügend von dem ursprünglichen Hämatokrystallin.

Panum schliesst aus seinen Versuchen, dass bei der Bildung des Acidalbumins aus dem gewöhnlichen Albumin gleichzeitig eine andere Materie gebildet, dass also das Albumin in zwei Bestandtheile gespalten werde, wovon der eine, das Acidalbumin, aus der Salzflüssigkeit sich abscheide, der andere weit geringere aber darin gelöst bleibe. Diess ist bei der Bildung des metamorphen Hämatokrystallins durchaus nicht der Fall; ich stellte dasselbe zu wiederholten Malen mittelst Essigsäure und Salmiak dar, fand aber in der Salmiaklösung, sobald aus derselben durch Uebersättigung mit Salmiak der metamorphe Körper vollständig gefällt war, auch nicht eine Spur einer organischen Substanz; nur einige Phosphate hatten sich der Salmiaklösung zugesellt. Eine Elementaranalyse mit der fraglichen Substanz anzustellen, hat mich bis jetzt noch Mangel an hinreichend reinem Material gehindert; so lange scheint aber den eben angeführten Versuchen nach die fragliche Substanz als Umwandlungsprodukt und nicht als Spaltungsprodukt betrachtet werden zu müssen.

Schon durch geringe Mittel wird aber auch diese Substanz weiter metamorphosirt und tritt mit ganz veränderten Eigenschaften auf. Wird nämlich die schon schwach saure Lösung des Krystallacids (wie diesen Körper zu nennen einstweilen er-

laubt sei), mit verdünnter Kalilösung vorsichtig neutralisirt, so entsteht, wie bereits oben erwähnt, ein Niederschlag; dieser hat wieder andere Eigenschaften als das eben beschriebene Krystallacid. Der Niederschlag lässt sich sehr leicht filtriren, löst sich aber beim Aussüssen in Wasser wieder auf; diese salz- und säurefreie Lösung scheidet beim Erhitzen unter Blasenwerfen ein Coagulum in Form bräunlicher Flocken aus; selbst der geringste Zusatz von Essigsäure hebt diese Gerinnbarkeit völlig auf. Die wässrige Lösung dieses Körpers, welche von blassgranatrother Farbe ist, wird durch Essigsäure schmutzig gelblich, durch Aetzkali hellcitronengelb gefärbt, aber nicht getrübt.

Salpetersäure bewirkt in der wässrigen Lösung eine erhebliche Fällung schon in geringen Mengen, Salzsäure dagegen nur bei grossem Ueberschuss; Schwefelsäure erzeugt ferner einen Niederschlag, der ebensowohl im Ueberschuss des Fällungsmittels als auf Zusatz von mehr jener Lösung wieder aufgelöst wird.

Nur salpetersaures Quecksilberoxydul bewirkt aus der Lösung dieses Körpers einen permanenten Niederschlag, Alaunlösung so wie Eisenchlorid bedingen im Ueberschuss des Fällungsmittels leicht lösliche Präcipitate; durch Zinnchlorür entsteht ein Niederschlag, der sich leicht auf erneuten Zusatz der Probeflüssigkeit wieder auflöst. Durch Kaliumeisencyanür, Chlorkalium, schwefelsaure Talkerde, schwefelsaures Kupferoxyd, und selbst durch Quecksilberchlorid, salpetersaures Silberoxyd und basisch essigsaures Bleioxyd vermochte ich auch bei dem vorsichtigsten tropfenweisen Zusatz zur Probeflüssigkeit nicht die geringste Trübung zu bemerken; nur wenn der mit bassisch essigsaurem Bleioxyd versetzten Flüssigkeit noch Ammoniak zugesetzt wurde, entstand eine bedeutende Fällung.

Besonders bemerkenswerth ist das Verhalten der letztgenannten Substanz zu *Gasen;* lässt man nämlich deren wässrige Lösung in einem flachen Gefässe an der Luft stehen, so scheidet sich allmählich ein schmutzigfleischfarbener Niederschlag aus, der unter dem Mikroskop nicht die geringste Spur von etwas krystallinischem zeigt. Ueber diesem Niederschlage ist die Flüssigkeit ganz farblos und enthält nach näherer Untersuchung keine festen Bestandtheile mehr. Leitet man nun durch den in Wasser angerührten Körper kohlensaures Gas, so löst sich derselbe wieder vollständig zu einer blassgranatrothen Flüssigkeit auf;

lässt man durch diese einen Strom Sauerstoff streichen, so wird dadurch jene Substanz wieder vollständig ausgeschieden; dieses Verfahren habe ich wohl sechsmal mit einer und derselben Menge wiederholt, und dann die Substanz noch von denselben Eigenschaften gefunden. wie vor dieser Behandlung.

Wir haben also hier eine Materie vor uns, die sich gegen Sauerstoff und Kohlensäure gerade umgekehrt verhält, wie das Globulin der Krystalllinse; die Verbindung des letzteren mit Kohlensäure ist in Wasser unlöslich oder vielleicht richtiger: das reine Globulin ist in kohlensäurehaltigem Wasser unlöslich, während jenes metamorphe Hämatokrystallin mit Kohlensäure eine lösliche Verbindung eingeht, welche schon durch Einwirkung von Sauerstoff, Wasserstoff und anderen indifferenten Gasen wieder zerlegt wird.

Dieses eigenthümliche Verhalten genannter Proteïnstoffe gegen Gase musste natürlich Veranlassung geben, dies ursprüngliche Hämatokrystallin noch etwas näher auf sein Verhalten zu Gasen zu untersuchen. Eine vollkommen limpide, schön granatrothe, gesättigte Lösung reinen Hämatokrystallins vom Hunde ward theils mit Kohlensäure, theils mit Sauerstoff gesättigt: die sauerstoffhaltige Flüssigkeit zeigt keinen merklichen *Farbenunterschied* von der ursprünglichen; auch an der kohlensäurereichen Flüssigkeit ist keine distincte Farbenverschiedenheit gegen früher oder neben der sauerstoffhaltigen wahrzunehmen. Dagegen ist die Lösung, durch welche längere Zeit Kohlensäure geleitet worden war, ziemlich trübe und zeigt unter dem Mikroskope matt granulirte Flocken in grosser Anzahl. Im Vacuo entwickelt die letztere sehr viel Gas, bleibt aber trüb und behält auch ihre Färbung bei; unter dem Mikroskop sind noch dieselben Flocken wahrzunehmen. Die Normalflüssigkeit sowohl, als die mit Oxygen imprägnirte bleiben im Vacuo, wo sie verhältnissmässig weniger Gas entwickeln, in Färbung und Klarheit unverändert. Wird ferner Blutkrystalllösung erst mit Sauerstoff gesättigt und dann mit Kohlensäure geschüttelt oder einem Strome dieses Gases ausgesetzt, so wird die Flüssigkeit ohne merkliche Farbenveränderung trüb und zeigt unter dem Mikroskope dieselben Flocken, wie die ohne Weiteres mit Kohlensäure behandelte Lösung. Lässt man aber durch die von Kohlensäure stark getrübte Flüssigkeit einen Strom Sauerstoff streichen, so wird sie wieder voll-

kommen limpid, ohne dass jedoch mit Sicherheit ein Lichterwerden der Farbe bemerkt werden könnte. Aus der kohlensäurereichen trüben, so wie aus der sauerstoffhaltigen klaren Lösung ist die Substanz wieder unverändert krystallisirt zu erhalten.

Stickstoffoxydulgas macht die granatrothe Lösung prismatischen Hämatokrystallins viel dunkler und mehr blutroth, dabei bedeutend trüb, so dass das Mikroskop die ganze Flüssigkeit mit Flocken erfüllt zeigt; weder durch Sauerstoff noch durch Kohlensäure wird diese Flüssigkeit wieder klar und erlangt ihre ursprüngliche Farbe; indessen ist doch der grösste Theil der gelösten Substanz wieder zum Krystallisiren zu bringen und zeigt dann die Formen des gewöhnlichen prismatischen Hämatokrystallins.

Kohlenoxydgas färbt die granatrothe Lösung der reinen Krystalle nicht nur bedeutend dunkler, sondern scheidet auch (unter dem Mikroskop sehr vielfach geformte) dunkelbraunrothe Gerinnsel aus. Aus dieser Flüssigkeit sind weder durch nochmalige Behandlung mit Sauerstoff noch mit Kohlensäure und Sauerstoff Lösungen von ursprünglicher Farbe zu erhalten; auch das Krystallisationsvermögen der Substanz ist gänzlich verloren gegangen.

Den mancherlei Gedanken, welche sich den hier mitgetheilten Thatsachen zufolge betreffs der Einwirkung der Gase auf das kreisende Blut, über die Constitution der eiweissartigen Substanzen im Allgemeinen und des Hämatokrystallins insbesondere, über den eisenhaltigen, hämatingebenden Paarling der Krystallsubstanz und dergl. m. uns fast unwillkührlich aufdrängen, darf indessen nur dann erst in Worten ein Ausdruck gegeben werden, wenn die bezeichneten Thatsachen noch genauern und ausgedehnteren Untersuchungen unterworfen sein werden.

XLIX.
Notizen.

1) *Ueber die Verbindungen der Borsäure und des Wassers mit dem Eisenoxyd.*

Von H. Rose.

(A. d. Ber. d. Berl. Akademie.)

Werden kalt bereitete Lösungen von reinem krystallisirten Eisenoxyd-Ammoniak-Alaun, $\dot{N}H_4\dddot{S} + \dddot{\bar{F}e}\dddot{S}_3 + 24\dot{H}$ und von neu-

tralem Borax, $\dot{Na}\dddot{B}$, letztere in einem Ueberschuss, mit einander gemengt, so erhält man einen voluminösen hellbraunen Niederschlag, der sich langsam und schwer senkt und durchs Trocknen dunkelbraun wird. Ist er nicht mit Wasser ausgewaschen worden, so besteht er wesentlich aus einer Verbindung von borsaurem Eisenoxyd mit neutralem Borax, und bei 100° getrocknet kann seine Zusammensetzung durch $4(\dddot{\bar{F}e}\dddot{B} + \dot{H}) + (\dot{Na}\dddot{B} + 2\dot{H})$ ausgedrückt werden. Dass er wirklich eine chemische Verbindung von borsaurem Eisenoxyd mit neutralem Borax und keine blosse Mengung ist, geht daraus hervor, dass er beim Trocknen nicht Kohlensäure aus der Luft angezogen hat, was beim neutralen Borax bekanntlich so leicht der Fall ist, dass er nicht getrocknet und von seinem Krystallwasser befreit werden kann, ohne sich nicht zum Theil in kohlensaures Natron und in gewöhnlichen Borax verwandelt zu haben.

Dessen ungeachtet aber ist diese Verbindung von so schwacher Art, dass sie durchs blosse Auswaschen vermittelst kalten Wassers aufgehoben werden kann. Nach dem Auswaschen des voluminösen Niederschlags mit kaltem Wasser wurde seine Farbe dunkler; er enthielt dann kein Natron, hatte aber auch bedeutend an Borsäure verloren. Nach dem Trocknen bei 100° konnte seine Zusammensetzung durch $\dddot{\bar{F}e}\dddot{B}\dot{H} + 5\dot{H}\dddot{\bar{F}e}$ ausgedrückt werden. Das Wasser hatte also nicht nur das neutrale borsaure Natron weggenommen, sondern auch $^5/_6$ der Borsäure vom borsauren Eisenoxyd, und dieselbe durch Wasser ersetzt.

Wendet man zur Fällung einer Lösung des Eisenoxyd-Ammoniak-Alauns statt des neutralen einen Ueberschuss von zweifach-borsaurem Natron an, so erhält man durch Vermischung von kalten Lösungen ebenfalls eine hellbraune voluminöse Fällung, die aus borsaurem Eisenoxyd und gewöhnlichem Borax besteht. Bis 100° getrocknet kann ihre Zusammensetzung wesentlich durch $4(\dddot{\bar{F}e}\dddot{B} + \dot{H}) + (\dot{Na}\dddot{B}_2 + 5\dot{H})$ ausgedrückt werden. Auch dieser Niederschlag verliert durchs Auswaschen vermittelst kalten Wassers das borsaure Natron und den grössten Theil der Borsäure des borsauren Eisenoxyds. Bei 100° getrocknet hatte die ausgewaschene Fällung die Zusammensetzung $(\dddot{\bar{F}}\dddot{B} + \dot{H}) + 8\dot{H}\dddot{\bar{F}e}$. Sie hatte also durchs Auswaschen mit kaltem Wasser ausser dem zweifach-borsauren Natron noch mehr Borsäure aus dem borsauren Eisenoxyd und zwar $^8/_9$ durch den Einfluss des Wassers verloren, als der durch neutralen Borax erzeugte Niederschlag.

---

2) *Pyrosklerit*

(Kämmererit s. dies. Journ. LIX, p. 361) von Texas, Grafschaft Lancaster, Pa., ist von Genth ***Rhodophyllit*** genannt. Das Mi-

neral findet sich in blättrigen Massen, bisweilen in kleinen hexagonalen Prismen. Härte = 2,5. Spec. Gew. = 2,617. Farbe pfirsichblüthroth, grau und silberweiss, Glanz perlmutterartig. Prismen biegsam aber nicht elastisch. Genth fand als Zusammensetzung:

			Sauerstoff.		Verhältniss.	Atome.
$\dddot{Si}$	33,41	32,98	17,12		27	9
$\bar{\dddot{Al}}$		11,11	5,19			
$\bar{\dddot{Cr}}$	18,15	6,85	2,12	7,63	12	4
$\bar{\dddot{Fe}}$		1,43	0,32			
$\dot{Ni}\dot{Ca}$	Spur	—	—			
$\dot{Mg}$	35,86	35,22	14,08			
$\dot{Li}, \dot{Na}$	0,28	0,28	0,11	14,21	22	22
$\dot{K}$	0,10	0,10	0,02			
$\dot{H}$	12,79	13,12	11,66		18	18
	100,59	101,09				

Delesse hat einen Pyrosklerit (?) aus dem krystallinischen Kalk der Vogesen (bei St. Philippe) von hellgrüner — blaugrüner, bisweilen smaragdgrüner Farbe und Fettglanz untersucht, dessen spec. Gew. = 2,622 war. Er wurde ohne zu gelatiniren durch kochende Salzsäure völlig zersetzt, schmolz vor dem Löthrohre zu einem weissen blasigen Glas und bestand aus:

$\dddot{Si}$	38,29	
$\bar{\dddot{Al}}$	26,54	
$\bar{\dddot{Cr}}$	Spur	
$\dot{Fe}$	0,59	
$\dot{Mn}$	Spur	
$\dot{Ca}$	0,67	
$\dot{Mg}$	22,16	(aus dem Verlust)
$\dot{H}$	11,56	

(Sillim. Journ. XV, No. 45, p. 438.)

Literatur.

Praktische Uebungen in der chemischen Analyse von F. Wöhler. Mit 7 Holzschn. Göttingen. Verlag d. Dietrich'schen Buchh. 1853. 8. 218 S.

Lehrbuch der Zoochemie von H. W. Heintz, Dr. d. Ph., Prof. d. Chem. a. d. Univers. zu Halle a/S. Mit 2 Kpfrtfln. und 19 Holzschn. Berlin, Druck und Verlag von G. Reimer. 1853. 8. 1107 S.

L.

Ueber die wasserfreien Säuren.

Von

Ch. Gerhardt und *L. Chiozza**).

(*Compt. rend. XXXVI,* 1052.)

In Gerhardt's Theorie repräsentirt eine einbasische Säure ein Molecul Wasser, in welchem die Hälfte des Wasserstoffes durch eine Atomengruppe (ein zusammengesetztes Radical) ersetzt ist. Eine zweibasische Säure repräsentirt zwei Molecule Wasser in welchen die Hälfte des Wasserstoffes durch eine Gruppe ersetzt ist u. s. w. Die wasserfreien einbasischen und zweibasischen Säuren repräsentiren ein Molecul Wasser, in welchem der ganze Wasserstoff durch dieselbe Gruppe oder durch zwei verschiedene Gruppen ersetzt ist, wie folgende Formeln zeigen:

$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O,$	$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}O,$	$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_7H_5O\end{matrix}\right\}O,$	$\left.\begin{matrix}SO_2\\\end{matrix}\right\}O,$
Ein Molecul Wasser.	Wasserhalt. Essigsäure.	Wasserfreie Essig-Benzoësäure.	Wasserfreie Schwefelsäure.

$\left.\begin{matrix}C_4H_4O_2\\\end{matrix}\right\}O,$	$\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\\\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}SO_2\}O\\\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}C_4H_4O_2\}O\\\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\end{matrix}\right\}$
Wasserfr. Bernsteins.	Zwei Molecüle Wasser.	Wasserhalt. Schwefelsäure.	Wasserhalt. Bernsteinsäure.

Man sieht aus diesen Formeln, dass die wasserhaltigen zweibasischen Säuren, wie die Schwefelsäure und Bernsteinsäure,

---

*) Vergl. dies. Journ. LVI, 321. LVIII, 23 und 219. LIX, 63.

allein im Stande sind, mit wasserzersetzenden Agentien wasserfreie Säuren zu geben. Die bekannte Reaction, durch welche es uns gelungen ist, die wasserfreien einbasischen Säuren hervorzubringen, erklärt nach unserer Ansicht die Verschiedenheit der beiden Classen von Säuren.

Folgende neue Thatsachen sind ebenfalls entscheidend. Wenn man, anstatt das Chlorür einer einbasischen Säure und das Alkalisalz einer andern einbasischen Säure (Acetylchlorür und benzoësaures Kali) auf einander wirken zu lassen, ein solches Chlorür mit dem Alkalisalze einer zweibasischen Säure zusammenbringt, so erhält man keine wasserfreie Doppelsäure, sondern ein Gemenge von zwei einfachen wasserfreien Säuren. Wenn man z. B. bernsteinsaures Natron mit Chlorbenzoyl behandelt, so erhält man nicht wasserfreie Bernstein-Benzoësäure, sondern ein Gemenge von wasserfreier Bernsteinsäure mit wasserfreier Benzoësäure. Man erhält auch keine wasserfreien Doppelsäuren, wenn man auf gleiche Weise mit den oxalsauren, kohlensauren, korksauren, fettsauren Salzen u. s. w. verfährt. Der Grund ist sehr einfach. Da die zweibasischen Säuren alle Elemente der entsprechenden wasserfreien Säuren enthalten, plus die Elemente eines Oxyds, so finden zwei Zeiträume in der Reaction statt, 1) Zerlegung des Salzes in wasserfreie Säure und Oxyd, 2) Reaction zwischen dem abgeschiedenen Oxyde und dem Chlorür, wie bei den einbasischen Säuren, mit welchen die Reaction in einem Zeitraume vor sich geht.

Die einzige Verschiedenheit, welche wir vom molekularen Standpunkte aus zwischen den wasserfreien einbasischen und den wasserfreien zweibasischen Säuren sehen, z. B. zwischen der wasserfreien Essigsäure und der wasserfreien Schwefelsäure, wenn beide auf ein Molekul Wasser bezogen werden, besteht darin, dass in der wasserfreien Schwefelsäure die zwei Atome Wasserstoff des Wassermolekuls durch eine einzige untheilbare Gruppe SO_2 ersetzt sind, während in der wasserfreien Essigsäure die Ersetzung durch zwei identische Gruppen bewirkt wird, welche nicht nothwendig neben einander bestehen und von denen die eine gegen eine andere ähnliche Gruppe ausgetauscht werden kann, wie in dem benzoësauren Acetyl, dem cuminsauren Cynnamyl.

Das Verhalten der wasserhaltigen Säuren gegen das Phosphorchlorid (Chlorphosphorylchlorid) erlaubt auch zu erkennen,

ob sie einbasisch oder zweibasisch sind und bestätigt vollständig unsere Meinung über ihre Constitution. Es ergiebt sich in der That aus unsern Versuchen, dass die Reaction in zwei Zeiträumen bei den wasserhaltigen zweibasischen Säuren vor sich geht, während sie bei den wasserhaltigen einbasischen in einem Zeitraume erfolgt. Behandelt man z. B. einen Antheil *(proportion)* wasserhaltiger Bernsteinsäure mit einem Antheil Phosphorperchlorür, so erzeugt sich wasserfreie Bernsteinsäure, Chlorwasserstoffsäure und Phosphorylchlorür (Phosphor-Oxychlorür nach Wurtz). Wird darauf die wasserfreie Bernsteinsäure mit einem neuen Antheil von Perchlorür behandelt, so erhält man Succinylchlorür und Phosphorylchlorür.

$$1.\ \text{Zeitr.}\ C_4H_4O_2.O, H_2O + PCl_2Cl_3 = C_4H_4O_2.O + POCl_3 + 2HCl,$$

$$2.\ \text{,,}\ C_4H_4O_2.O + PCl_2Cl_3 = \underbrace{C_4H_4O_2.Cl_2}_{\text{Succinylchlorür.}} + \underbrace{POCl_3}_{\text{Phosphorylchlorür.}}$$

Niemals erhält man wasserfreie Säure, wenn man das Perchlorür auf eine wasserhaltige einbasische Säure wirken lässt. In diesem Falle bildet sich unmittelbar das entsprechende Chlorür, Chlorwasserstoffsäure und Phosphorylchlorür.

Das Succinylchlorür ist eine neue interessante Verbindung. Sie stellt eine stark lichtbrechende Flüssigkeit dar, welche an der Luft raucht, einen durchdringenden, an nasses Stroh erinnernden Geruch besitzt und ein spec. Gew. = 1,39 zeigt. Ihre Zusammensetzung wird durch die Formel $C_4H_4O_2Cl_2$ ausgedrückt. Sie siedet bei 190°. Die Dampfdichte liess sich nicht bestimmen, da sich stets eine kleine Menge der Substanz bei anhaltendem Sieden zersetzt und einen geringen Kohlerückstand hinterlässt. Von Anilin wird die Verbindung heftig angegriffen und in Succinanilid verwandelt. Auch mit absolutem Alkohol erhitzt sie sich unter heftiger Entwicklung von salpetriger Säure und Bildung von Bernsteinäther. Das Pyrocitrylchlorür ist eine andere Verbindung dieser Art, welche wir mit wasserfreier Pyrocitronsäure (Citraconsäure) erhalten haben. Es ist ein rauchendes, stark lichtbrechendes Oel von einem dem des Succinylchlorürs ähnlichen Geruche und einem spec. Gew. von 1,4 bei 15°. Es siedet bei 175°, ist aber noch zersetzbarer als das Succinylchlorür. Seine Formel ist $C_5N_4O_2Cl_2$. Alkohol wandelt es un-

mittelbar in Pyrocitronäther um. Anilin verwandelt es in glimmerartige Blättchen von Itaconanilid.

Wir haben ferner das Phosphorchlorid auf Camphersäure, Weinsäure, Fettsäure u. s. w. einwirken lassen, und es gelang uns leicht, die erste Phase der Reaction hervorzubringen, in welcher sich die entsprechende wasserfreie Säure bildet, unter gleichzeitiger Entwicklung von Chlorwasserstoffsäure und Phosphorylchlorür; aber wir sind nicht im Stande gewesen, die Chlorüre dieser zweibasischen Säuren zu erhalten, da der Siedepunkt dieser Chlorüre höher lag, als die Temperatur, bei welcher diese Körper sich zersetzen.

Die Mineralsäuren verhalten sich mit dem Phosphorchlorid wie die organischen Säuren. Lässt man eine Mineralsäure, wasserfrei, wasserhaltig oder mit Basen verbunden auf Phosphorchlorid wirken, so tritt stets ein Austausch zwischen dem Sauerstoffe der Säure oder ihrer Base und einem Theile des Chlors des Chlorids ein, wobei PCl_2Cl_3 zu PO, Cl_3 wird. Das Phosphorylchlorür ist daher ein beständiges Produkt der Reaction*).

Destillirt man z. B. das erste Schwefelsäurehydrat mit Phosphorchlorid, so erhält man eine überaus stark rauchende Flüssigkeit, welche Phosphorylchlorür und wasserfreie Schwefelsäure enthält. Aetzbaryt wird bei Berührung damit glühend. (Phosphorylchlorür greift den Baryt nicht an). Lässt man Phosphorchlorid über schwefelsaures Quecksilberoxyd gehen, so bildet sich Quecksilberchlorid und eine flüchtige Flüssigkeit, deren Siedepunkt zwischen 80 und 110° liegt, welche sich wie ein Gemenge von Phosphorylchlorür und Sulfurylchlorür SO_2 Cl (Regnault's Chlorschwefelsäure) verhält. Zuletzt entwickelt sich etwas Chlor und schweflige Säure, welche sich besonders zeigt, wenn man die Flüssigkeit mit Wasser mengt. Letztere ist jedenfalls ein secundäres Produkt der Zersetzung des Sulfuryl-Chlorürs.

Die Reaction zwischen der wasserfreien Wolframsäure und dem Phosphorchlorid ist auch dieselbe. Es geht Phosphorylchlorür mit etwas Wolframchlorür und Wolframylchlorür (*chlorure*

*) Die schweflige Säure macht eine Ausnahme, da sie sich nach Krener's direkt mit Phosphorchlorid verbindet.

de tungstyle) über, welches durch eine Rectification chemisch rein wird; der grösste Theil des Wolframs bleibt in der Retorte in der Form von Chlorverbindungen, welche mit Wasser Chlorwasserstoffsäure und ein Gemenge von Wolframsäure und blauem Wolframoxyd geben. Endlich geben wasserfreie Phosphorsäure und Phosphorchlorid beim Aufeinanderwirken nur völlig reines Phosphorylchlorür.

Es ist hiernach klar, dass die angeblichen Verbindungen wasserfreier Säuren mit Phosphorchlorid nur Phosphorylchlorür nur einfache Gemenge dieses Körpers mit andern ähnlichen längst bekannten Chlorüren sein können.

LI.
Ueber das Rubian und seine Zersetzungsprodukte.

Von

Ed. Schunck.

Zweiter Theil.

(Philos. Magaz. 4. Ser. Vol. V. No. 34 p. 410 und Vol. V. No. 35 p. 495.)

In dem ersten Theil dieser Abhandlung (s. dies. Journ. LV, p. 490) habe ich im Allgemeinen die Einwirkung der Alkalien auf das Rubian beschrieben. Nur die fixen Alkalien sind im Stande, das Rubian zu zersetzen, Ammoniak bringt in einer wässrigen Lösung desselben keine bemerkbare Veränderung hervor, ausser dass die Farbe aus dem Gelben ins Blutrothe übergeht. Diese blutrothe Farbe bleibt auch nach lange fortgesetztem Kochen unverändert und dann enthält die Lösung noch Rubian, denn beim Uebersättigen des Ammoniaks mit Säuren wird sie wieder gelb und kein Niederschlag entsteht. Fixe Alkalien wirken dagegen anders. Fügt man Natron zu Rubianlösung, so erscheint zuerst die blutrothe Farbe, welche hernach beim Sieden in Purpurroth übergeht und hierdurch ist die Bildung von Alizarin angezeigt. Wird das Sieden fortgesetzt, so scheidet sich

bei stärkerer Concentration der Flüssigkeit ein dunkel-purpurrothes Pulver aus, welches hauptsächlich aus einer Verbindung von Natron mit Alizarin, unlöslich in kaustischem Natron, besteht. Nach einiger Zeit fortgesetzten Siedens ist bei hinreichend angewendetem Natron das Rubian völlig zersetzt. Fügt man dann überschüssige Schwefelsäure hinzu, so fallen orangefarbige Flocken, wie bei der Zersetzung des Rubians durch Säuren, zu Boden und die Lösung wird meist farblos. Diese Flocken, mit kaltem Wasser ausgewaschen, bestehen hauptsächlich aus vier Substanzen: 1) *Alizarin*, 2) *Rubiretin*, 3) *Verantin* und 4) *Rubiadin*, einer bisher unbekannten Substanz.

Um diese von einander zu trennen, verfuhr ich wie bei der Trennung der Zersetzungsprodukte durch Säuren. Das Gemenge wurde zuerst mit siedendem Alkohol behandelt, welcher das Meiste löste und einen dunkelbraunen flockigen Körper ungelöst liess, der die andern Produkte der Einwirkung stets begleitet. Er ist ein secundäres Zersetzungsprodukt, dessen Bildung ich gleich erklären werde. Zu der filtrirten dunkelgelben alkoholischen Lösung wurde essigsaure Thonerde gesetzt und dadurch ein dunkelrother Niederschlag erhalten. Dieser, eine Verbindung von Alizarin und Verantin mit Thonerde, wird mit Salzsäure zersetzt und Alizarin vom Verantin durch essigsaures Kupferoxyd getrennt, wie ich es bei den Zersetzungsprodukten durch Säuren beschrieben habe. Die von der Thonerde-Verbindung abfiltrirte Lösung ist noch gelb. Fügt man zu ihr Schwefelsäure und viel Wasser, so scheiden sich gelbe Flocken aus, die, nach dem Auswaschen in siedendem Alkohol gelöst, mit essigsaurem Bleioxyd einen purpurfarbig-braunen Niederschlag, eine Verbindung von Ruberetin und Verantin mit Bleioxyd, geben. Die rückständige Flüssigkeit ist noch gelb und wird abfiltrirt vom Niederschlag, welcher mit kochender Salzsäure zersetzt ein braunes Pulver giebt, aus welchem durch kalten Alkohol das Rubiretin ausgezogen wird, während der grösste Theil des Verantins zurückbleibt. Die alkoholische Lösung hinterlässt beim Verdampfen das Rubiretin mit seinen gewöhnlichen Eigenschaften; sollte es in kochendem Wasser nicht leicht schmelzen, so wiederholt man die Behandlung mit kaltem Alkohol, bis es frei von Verantin ist. Die vom Bleiniederschlag abfiltrirte alkoholische Lösung enthält die Substanz, welche ich Rubiadin nenne. Um sie rein zu erhalten, fügt man

Wasser hinzu, welches einen gelben Niederschlag verursacht und diesen behandelt man nach der Filtration gerade mit der zu seiner Lösung hinreichenden Menge siedenden Alkohols. Zu der kochenden Lösung wird Bleioxydhydrat gesetzt, welches Verunreinigungen, namentlich Rubiretin, wegnimmt und die Lösung heller gelb macht. Diese heiss filtrirt, setzt beim Erkalten das Rubiadin in kleinen gelben Nadeln ab. Aus der Mutterlauge erhält man zwar noch weitere Substanz, aber nicht hinlänglich rein, um zu krystallisiren. Allenfalls kann man durch Erhitzen ein krystallinisches Sublimat von Rubiadin noch erhalten.

Die von dem Gemisch der vier erwähnten Substanzen abfiltrirte saure Flüssigkeit enthält noch ein anderes Zersetzungsprodukt. Neutralisirt man nämlich die Schwefelsäure mit kohlensaurem Bleioxyd, dampft das Filtrat zur Trockne und zieht den Rückstand mit Alkohol aus, so hinterlässt dieser beim Verdampfen eine braune klebrige Masse mit allen Eigenschaften des Zuckers, welcher durch Einwirkung der Säuren auf Rubian entsteht. Dieser Zucker ist es, welcher bei fortgesetzter Einwirkung des Alkalis zu der Bildung jener dunkelbraunen flockigen Substanz Anlass giebt, die unlöslich in Alkohol mit den vier andern Zersetzungsprodukten vermischt gefunden wurde. Dies beweist die Zusammensetzung derselben, welche mit derjenigen der braunen vermittelst Säuren aus dem Zucker hervorgebrachten Substanz identisch ist.

Die durch Baryterde bewirkten Zersetzungsprodukte des Rubians unterscheiden sich von den durch Natron entstandenen nicht. Die Zersetzung erfordert längere Zeit und die Produkte derselben befinden sich in Verbindung mit Baryterde, die Verbindung des Zuckers mit Baryterde ist weniger deliquescirend, die Trennung der Baryterde geschieht mittelst Kohlensäure oder Schwefelsäure.

Folgende Analysen beweisen die Identität des durch Einwirkung der Alkalien erhaltenen Alizarins und Rubiretins mit dem durch Eiwirkung der Säuren auf Rubian erhaltenen:

0,1820 Grm. des trocknen Alizarins (mit Natron bereitet) gaben mit chromsaurem Blei verbrannt 0,461 Grm. $\ddot{C}$ und 0,077 Grm. $\dot{H}$. Dies entspricht in 100 Th.:

C	69,07
H	4,70
O	26,23

0,2255 Grm. des auf dieselbe Art erhaltenen krystallisirten Alizarins verloren im Wasserbade 0,0405 Grm. = 17,96 p. C. Wasser.

I. 0,261 Grm. durch Natron bereitetes Rubiretin, bei 100° getrocknet, gaben 0,6565 C̈ und 0,125 Grm. Wasser.

II. 0,363 Grm. durch Baryterde bereitetes Rubiretin gaben 0,913 Grm. C̈ und 0,1715 Grm. Ḣ.

Diese Zahlen entsprechen in 100 Theilen:

	I.	II.
C	68,60	68,59
H	5,32	5,24
O	26,08	26,17

Vom Verantin erhielt ich zur Analyse nicht hinreichend genug und hinlänglich rein, aber seine Eigenschaften lassen keinen Zweifel, dass das durch Alkali bereitete von dem durch Säuren erhaltenen nicht verschieden sei.

Die Verbindung des Zuckers mit der Baryterde sieht wie der Zucker selbst aus, hellbraun, im getrockneten Zustande brüchig und durchscheinend wie trocknes Gummi oder Firniss. Sie ist unkrystallinisch, lässt sich leichter trocknen als der Zucker selbst und zieht an feuchter Luft weniger Wasser an. Eine Analyse derselben, wobei Baryt durch Kohlensäure ausgeschieden wurde, gab folgende Resultate in 100 Th.:

			Berechn.	Atome.
C	22,69	22,43	22,20	12
H	3,26	3,39	3,39	11
O	27,06		27,14	11
Ḃa	46,99		47,27	2

Fällt man den in der Zuckerlösung befindlichen Baryt durch Schwefelsäure aus und neutralisirt letztere wieder durch kohlensaure Baryterde, so erhält man, wie ich oben andeutete, eine an Baryt ärmere Verbindung, deren Zusammensetzung durch die Analyse in 100 Th. folgendermassen gefunden wurde:

			Berechnet.	Atome.
C	30,01	29,41	30,17	12
H	4,62	4,68	4,19	10
O	33,49		33,54	10
$\dot{B}a$	31,88		32,10	1

Diese Verbindung ist augenscheinlich mit dem Rohrzucker-Baryt identisch. Vergleicht man die Formeln der beiden Verbindungen mit einander, so ist es klar, dass, wenn beide richtig sind, die barytreichere so lauten muss: $C_{12}H_{10}O_{10} + \dot{B}a + \dot{B}a\dot{H}$. Dann ist es aber schwer begreiflich, wie das zweite Atom Baryterde der Einwirkung der Kohlensäure entgehen konnte. Daher ist es wahrscheinlicher, dass die wahre Formel $C_{12}H_{10}H_{10} + 2\dot{B}a$ ist, welche in 100 Th. erfordert:

C	22,84
H	3,17
O	25,39
$\dot{B}a$	48,60

In der That stimmt der Kohlen- und Wasserstoffgehalt der Analysen besser mit diesen Zahlen, als mit denen der andern Formeln.

Die Analysen führen zu dem Schluss, dass der durch Zersetzung des Rubians gebildete Zucker 12, nicht 14 Atome Kohlenstoff enthält. Nichts desto weniger ist es zweifelhaft, ob in diesen Barytverbindungen der Zucker in demselben Zustand existirt, wie in dem durch Säuren gebildeten Zersetzungsprodukt des Rubians. In letzterm Fall scheint er unfähig, Verbindungen mit Basen einzugehen. Es scheint daher eine Veränderung durch die fortgesetzte Einwirkung der Alkalien oder alkalischen Erden mit ihm vorzugehen, vielleicht in Folge eines Verlustes an den Elementen des Wassers.

Unter den Produkten der Einwirkung von Alkalien auf Rubian habe ich einer dunkelbraunen, in siedendem Alkohol unlöslichen Substanz Erwähnung gethan. Diese Substanz ist in Alkalien mit brauner Farbe löslich und durch Säuren wieder fällbar, gleicht im Allgemeinen den durch Einwirkung starker Alkalien und Säuren auf Zucker gebildeten Humussubstanzen und gab bei der Analyse folgende Zusammensetzung in 100 Th.:

C	68,20
H	4,35
O	27,45

Mulder erhielt für die Ulminsäure, die er aus Zucker und Salzsäure darstellte, folgende Zusammensetzung:

		Berechnet nach der Formel:	
C	68,95	68,57	
H	4,23	4,00	$C_{40}H_{14}O_{12}$ *)
O	26,82	27,43	

Rubiadin. Dieser im Krapp und dessen Produkten bisher noch nicht beobachtete Körper ähnelt im Ansehen und vielen Eigenschaften dem Rubianin und nimmt auch dessen Stelle ein in der Reihe der durch Einwirkung von Alkalien auf Rubian hervorgebrachten Zersetzungsprodukte. Bei aller Aehnlichkeit besitzt es jedoch, abgerechnet seine Zusammensetzung, verschiedene charakteristische Merkmale, vermöge deren es weder mit Rubianin noch einer der vorher beschriebenen Substanzen verwechselt werden kann. Aus Alkohol krystallisirt es in kleinen gelben oder orangefarbigen Nadeln. Indess scheint die geringste Verunreinigung der Krystallisation desselben hinderlich zu sein, und dann erhält man es als körnige Masse oder gelbes amorphes Pulver. Man kann es reinigen, wenn es in wenig kochendem Alkohol gelöst und die Lösung mit Bleioxyd- oder Zinnoxydul-Hydrat versetzt wird; aus dem erkaltenden Filtrat krystallisirt es dann heraus. Auf Platinblech erhitzt schmilzt es und brennt mit Flamme. Zwischen zwei Uhrgläsern kann es bei vorsichtigem Erhitzen verflüchtigt werden, das untere Glas enthält ein wenig Kohle und am obern finden sich theils gelbe, theils orangefarbene glimmerähnliche Blättchen von beträchtlichem Glanz und allen Eigenschaften des Rubiadin.

Das Rubiadin ist unlöslich in Wasser, ertheilt siedendem kaum etwas Farbe, das Filtrat setzt beim Erkalten nichts ab. In Alkohol ist es löslicher als Rubianin. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit dunkelgelber Farbe und fällt daraus durch Wasser in gelben Flocken; wird die Lösung in Schwefel-

*) (C = 76,37.)

säure gekocht, so wird sie dunkelgelbbraun, etwas schweflige Säure bildet sich und Zusatz von Wasser verursacht die Fällung eines gelbbraunen Niederschlags. Mit Salpetersäure gekocht löst es sich unter Entwicklung salpetriger Säure und scheint dabei zersetzt zu werden. Gegen Alkalien verhält sich Rubiadin ähnlich wie Rubianin. Kaltes Ammoniak und kohlensaures Natron ändern seine Farbe nur wenig, erst beim Sieden lösen sie es mit blutrother Farbe. Die ammoniakalische Lösung verliert an der Luft ihr Ammoniak und setzt die Substanz als gelbes Häutchen ab, sie wird durch Chlorbaryum anfangs nicht, aber nach einiger Zeit dunkelroth gefällt, durch Chlorcalcium sogleich hellroth. Essigsaures Bleioxyd verursacht in alkoholischer Lösung des Rubiadins keinen Niederschlag und Wasser fällt daraus Rubiadin unverbunden aus. Essigsaures Kupferoxyd bringt anfangs dunklere Färbung und dann einen dunkelbraunrothen Niederschlag hervor, die überstehende gelbe Flüssigkeit enthält nur noch wenig Rubiadin. Mit Eisenchlorid behandelt zeigt es wenig Veränderung. Durch seine Flüchtigkeit und Unlöslichkeit in kochendem Wasser kann Rubiadin vom Rubianin leicht unterschieden werden.

Eine Analyse des Rubiadins gab folgende Zusammensetzung in 100 Th.:

C	71,22
H	4,83
O	23,95

Hiermit stimmen nur zwei Formeln, durch welche zugleich die Bildung der Substanz erklärt wird, nämlich $C_{32}H_{12}O_8$ und $C_{44}H_{15}O_{11}$. Die grosse Aehnlichkeit der Eigenschaften des Rubiadins und Rubianins lässt vermuthen, dass sie auch ähnlich zusammengesetzt sind und da der durch Zersetzung des Rubians entstandene Zucker aus $C_{12}H_{12}O_{12}$ besteht, so folgt daraus, dass die wahre Formel des Rubiadins eine von jenen beiden [illegible] muss. Sie verlangen in 100 Th. folgende Zahlen:

	$C_{32}H_{12}O_8$	$C_{44}H_{15}O_{11}$
C	71,64	71,93
H	4,47	4,08
O	23,89	23,99

Ist die erstere richtig, so spaltet sich [illegible] Aufnahme von 2 At. Wasser in Rubiadin u[illegible]

$$\underbrace{C_{56}H_{34}O_{30}}_{\text{Rubian.}} + 2\dot{H} = \underbrace{C_{32}H_{12}O_{8}}_{\text{Rubiadin.}} \text{ und } 2(C_{12}H_{12}O_{12})$$

Ist die Formel des Rubianins $C_{32}H_{19}O_{15}$, so unterscheidet es sich vom Rubiadin durch einen Mehrgehalt von 7 At. Wasser. Ist die Formel des Rubiadins $C_{44}H_{15}O_{11}$, so erklärt sich seine Bildung aus Rubian, indem 1 At. des letztern in 1 At. Rubiadin, 1 At. Zucker und 7 At. Wasser zerfällt:

$$\underbrace{C_{56}H_{34}O_{30}}_{\text{Rubian.}} = \underbrace{C_{44}H_{15}O_{11}}_{\text{Rubiadin.}}, C_{12}H_{12}O_{12} \text{ und } 7\dot{H}.$$

Die Einwirkung der Alkalien auf Rubian scheint sich demnach von derjenigen der Säuren nur in einem Punkte zu unterscheiden. Säuren wie Alkalien verursachen die Bildung fünf verschiedener Produkte, von denen vier in beiden Fällen durchaus identisch sind; das fünfte durch Säuren erzeugte wird bei der Zersetzung durch Alkalien durch ein anderes ersetzt; welches jedoch ersterem in Eigenschaften und Zusammensetzung so ähnlich ist, dass es als sein Aequivalent betrachtet werden kann.

Einwirkung von Ferment auf Rubian. Man hat schon lange gemuthmaasst, dass der Farbstoff des Krapps seine Bildung irgend einem Gährungsprocess verdanke, aber das Genauere dieses Processes ist bisher unbekannt geblieben. Higgin stellte zuerst die Thatsache fest, dass eine Bildung von Farbstoff selbst während der kurzen Periode des Färbeprocesses stattfindet und er schreibt irgend einem eiweisshaltigen Stoff im Xanthin diese Wirkung zu. Dass beim Ausziehen des Krapps mit kaltem oder warmem Wasser und Aussetzen des Auszugs einer mässigen Temperatur irgend ein Zersetzungsprocess eintritt, beweist die Thatsache, dass der concentrirte Auszug nach einiger Zeit dick und gallertartig wird, und augenscheinlich erstreckt sich die Zersetzung hauptsächlich auf das Rubian, denn der Auszug verliert seinen bittern Geschmack und grösstentheils seine gelbe Farbe.

Um die eigenthümliche Substanz des Krapps, welche die Zersetzung des Rubians bewirkt, darzustellen, verfuhr ich auf auf folgende Art: Eine Quantität Krapp wurde auf ein Stück Calico oder feinen Cannevas geschüttet und mit kaltem oder besser mit Wasser von 38° C. übergossen, auf je 1 Pfund Krapp 4 Quart destill. Wasser. Zum Auszug setzt man ohne Verzug

ungefähr ein gleiches Volum Alkohol, wodurch dunkelrothbraune Flocken ausgeschieden werden. Man lässt diese sich absetzen und dekantirt die gelbbraune Flüssigkeit, fügt frischen Alkohol zu den Flocken, nachdem diese auf ein Papierfilter gebracht sind, und wäscht sie hier so lange mit Alkohol aus, bis das Ablaufende farblos ist. Man kann das Auswaschen beschleunigen, wenn man die Substanz mit mässig warmem Alkohol schüttelt. Die Substanz auf dem Filter ist nun eine dunkelrothbraune Masse, die zwischen den Fingern gerieben sich wie coagulirter Käsestoff anfühlt und nicht mehr schleimig ist, wie bei der ersten Fällung. Sie besitzt im höchsten Grade das Vermögen, die Zersetzung des Rubians zu bewirken. Lässt man ein wenig von ihr mit Rubianlösung bei gewöhnlicher Temperatur nur einige Stunden stehen, so ist schon eine vollständige Aenderung eingetreten, die Flüssigkeit hat sich nämlich in eine zitternde Gallert von hellbrauner Farbe, ohne Geschmack, unlöslich in kaltem Wasser, verwandelt. Offenbar ist diese Substanz der Gährungsstoff des Krapps und ich will zuerst seine Einwirkung auf Rubian prüfen, ehe ich mich mit seinen eignen Eigenschaften beschäftige.

Fügt man zu einer wässrigen Lösung von Rubian eine Quantität dieses Ferments, so bereitet, wie ich es eben beschrieben habe, so verliert letzteres seine körnige Beschaffenheit, verbreitet sich in der Flüssigkeit, ohne sich zu lösen und bildet eine trübe, schleimige Flüssigkeit. Lässt man das Gemisch mässig warm stehen, so verwandelt sich das Rubian nach und nach in eine braune Gallert, dem coagulirten Blut ähnlich. Hie und da sind in der Masse gelbe Streifen und Flocken eingestreut, die aus langen haarförmigen Krystallen bestehen. Ertheilt nach 24 Stunden die Gallert kaltem Wasser noch eine gelbe Farbe, so ist das Rubian noch nicht völlig zersetzt und man muss mehr Ferment hinzufügen, bis das Gemisch geschmack- und farblos geworden. Während dieses Processes geben sich keine der gewöhnlichen Merkmale für Gährung zu erkennen, die Flüssigkeit bleibt völlig neutral und kein Gas irgend einer Art entwickelt sich. Letzteres wurde besonders geprüft durch Behandlung einer Rubianlösung mit dem Ferment in einer Glasröhre über Quecksilber und dieser Versuch beweist, dass weder Gas sich entwickelt noch Zutritt der atmosphärischen Luft nöthig ist, wie Higgin richtig beobachtete.

Nach beendigter Zersetzung des Rubians wird etwas Wasser zur Masse gefügt und die ungelöst gebliebene gelatinöse Masse auf einem Filter mit kaltem Wasser ein wenig ausgewaschen. Letztere besteht theils aus dem angewandten Ferment, theils aus Zersetzungsprodukten des Rubians und zwar aus sechs, wovon drei schon beschrieben, drei neu sind, nämlich: 1) *Alizarin*, 2) *Verantin*, 3) *Rubiretin*, 4) *Rubiafin*, 5) *Rubiagin* und 6) *Rubiadipin*. Diese trennt man auf folgende Art:

Das Gemenge wird mit kochendem Alkohol behandelt, die dunkelrothgelbe Lösung filtrirt und dieses so lange fortgesetzt, bis der Alkohol sich nur noch schwach gelb färbt. Dann besteht der Rückstand auf dem Filter nur aus Ferment, welches anscheinend keine Veränderung weder in Quantität noch Qualität erlitten. Zu der alkoholischen Lösung fügt man nun essigsaure Thonerde und erhält einen schwach gelbrothen Niederschlag, der aus Alizarin-, Verantin- und Rubiafin-Thonerde besteht. Zersetzt man ihn durch kochende Salzsäure, so bleiben orangefarbige Flocken ungelöst. Die vom Thonerdeniederschlag abgeseihte dunkelbraunrothe Flüssigkeit wird mit Schwefelsäure und viel Wasser versetzt, wobei sich ein gelbes Pulver ausscheidet, welches nichts an siedendes Wasser abgiebt, also kein Rubianin enthält. Es wird nach gehörigem Auswaschen mit Wasser wieder in siedendem Alkohol gelöst und zu der Lösung überschüssiger Bleizucker gesetzt, wobei man einen dunkel purpurfarbigen Niederschlag erhält und die Flüssigkeit dunkelgelb wird. Wird letztere heiss filtrirt und dann mit viel Wasser vermischt, so erhält man einen schwach orangefarbigen Niederschlag, der aus Rubiagin- und Rubiadipin-Bleioxyd besteht. Dieser wird mit Schwefelsäure gekocht, wodurch er gelb wird, dann mit Wasser ausgewaschen und hierauf mit siedendem Alkohol behandelt, welcher sich gelb färbt und schwefelsaures Bleioxyd ungelöst lässt. Beim Verdampfen des Alkohols bleiben Rubiagin und Rubiadipin zurück, aus welchen kalter Alkohol das Rubiadipin leicht auszieht und beim Verdunsten als eine dunkelbraune, weiche, fettige Masse zurücklässt. Das ungelöste Rubiagin wird mit ein wenig warmen Alkohol behandelt um noch einen Rest Rubiadipin zu entfernen, dann in siedendem Alkohol gelöst und scheidet sich bei freiwilliger Verdunstung in der Gestalt einer citronengelben Masse kleiner krystallinischer Körner aus.

Der durch Bleizucker bewirkte dunkel purpurrothe Niederschlag — eine Verbindung von Bleioxyd mit Rubiretin, Alizarin, Verantin und Rubiafin — wird durch kochende Salzsäure zerlegt und die in Salzsäure unlöslichen gelben Flocken behandelt man, nach dem Auswaschen mit Wasser, mit kaltem Alkohol, der einen Theil ungelöst lässt und beim Verdampfen einen Rückstand giebt, welcher grösstentheils aus Rubiretin besteht. Wird dieser Rückstand wieder mit kaltem Alkohol behandelt, so erhält man das Rubiretin reiner. Die in kaltem Alkohol ungelöste Substanz fügt man zu den orangefarbigen Flocken von dem zersetzten Thonerdeniederschlag und löst das Gemisch in siedendem Alkohol. Zu dieser Lösung wird essigsaures Kupferoxyd gesetzt, wodurch ein schmutzig purpurfarbener Niederschlag entsteht — eine Verbindung von Kupferoxyd mit Rubiafin, Verantin und einem Theil Alizarin. — und in der schön purpurnen Lösung bleibt der grösste Theil Alizarin gelöst. Letzteres erhält man durch Zusatz von Salzsäure und Wasser und reinigt es durch Krystallisation.

Der Kupferniederschlag, durch Salzsäure zerlegt, giebt eine Quantität unlöslicher rother Flocken, welche ausgewaschen, in siedendem Alkohol gelöst und mit Zinnoxydulhydrat behandelt werden. Dadurch färbt sich die Lösung hellgelb und setzt heiss filtrirt beim Erkalten das Rubiafin in glänzenden gelben Platten und Nadeln ab, die aus Alkohol umkrystallisirt rein werden. Der auf dem Filter gebliebene Zinnoxydullack giebt an Salzsäure den grössten Theil des Zinnoxyduls ab und lässt ein dunkelrothbraunes Pulver ungelöst. Dieses wird erst mit Salzsäure dann mit Wasser ausgewaschen und hierauf mit kochendem Alhohol behandelt, welcher einen Theil löst und diesen beim Erkalten als braunes Pulver absetzt. Dies ist Verantin. Beim Verdunsten giebt die Lösung Alizarin gemengt mit Verantin. Die durch Alkohol nicht gelöste Substanz ist dunkelbraun. Sie besteht aus Verantin-Zinnoxyd, aus welchem ich das Zinnoxyd auf keine Weise ausziehen konnte, ist löslich in Ammoniak und kohlensaurem Natron und wird aus diesen Lösungen durch Säuren unverändert ausgefällt.

Dieselben Produkte bilden sich auch, wenn man Krapp mit kaltem oder warmem Wasser angerührt stehen lässt, und die gelatinöse Masse auf die eben beschriebene Art behandelt.

Die von dem in Wasser unlöslichen gallertartigen Gemisch abfiltrirte Flüssigkeit, welche durch Einwirkung des Ferments erhalten wurde, enthält noch eine beträchtliche Menge Zucker gelöst. Fügt man zu ihr ein wenig Baryterdehydrat, so fällt ein röthlichweisser Niederschlag, wahrscheinlich pektinsaure Baryterde, nieder. Wird aus dem Filtrat davon die Baryterde durch Schwefelsäure gefällt, der Ueberschuss an letzterer durch kohlensaures Blei und etwa gelöstes Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff entfernt, so liefert die nun über Schwefelsäure abgedampfte Flüssigkeit einen braungelben Syrup von dem Ansehen und Eigenschaften des durch Einwirkung von Säuren auf Rubian erzeugten Zuckers.

Dass das durch Gährung erhaltene Alizarin mit dem auf andere Weise erhaltenen identisch sei, beweisen folgende Analysen, es wurde für 100 Th. erhalten.

C	69,59	69,59
H	4,26	4,03
O	26,15	26,38

Die durch Gährung erhaltene Menge von Rubiretin und Verantin scheint nicht so gross zu sein als wenn Säuren oder Alkalien zur Zersetzung des Rubians angewendet werden. Uebrigens ist die Trennungs- und Reinigungs-Methode der Gährungsprodukte complicirter und daher die Ausbeute an reiner Substanz geringer. Die Analysen jener beiden Körper sind mit Substanz, aus dem in Gährung versetzten Krappextract erhalten angestellt. Ich erhielt folgendes Resultat für

	Rubiretin.	Verantin.
C	67,92	66,32
H	5,46	4,25
O	26,62	29,43

Der grosse Ueberschuss deutet eine Beimischung von Alizarin an, und dies ist erklärlich, weil die Trennungsmethode durch essigsaures Kupferoxyd nicht absolut genau ist.

Das Verantin-Zinnoxydul, welches bei der Reinigung des Rubiafins erhalten wird, kann nicht, wie ich eben bemerkte, in seine Bestandtheile zerlegt werden. Selbst wenn man es in Natronlauge löst und mit Schwefelwasserstoff behandelt, so giebt doch der nachher durch Säuren erhaltene Niederschlag nichts

an siedenden Alkohol ab. Zieht man durch siedenden Alkohol alles Lösliche aus, löst dann in kohlensaurem Natron den Rückstand, filtrirt die Lösung von etwas Zinnoxyd ab und fällt wieder durch Säure, so erhält man die Verbindung in dunkelbraunen Flocken, die beim Trocknen eine zusammenhängende schwarze, brüchige und glänzende Masse geben. Die Analyse lieferte als Zusammensetzung in 100 Th.:

			Berechnet	nach der Formel
C	29,89	30,03	29,76	$C_{56}H_{36}O_{36} + 7\dot{S}n = 4.C_{14}H_5O_5$
H	3,37	3,25	3,18	$+ 7\dot{S}n + 16\dot{H}$.
O	25,36		25,52	
$\dot{S}n$	41,38		41,54	

Der durch Gährung des Rubians erhaltene Zucker, längere Zeit bei 100° C. erhalten, gab die Zusammensetzung $C_{12}H_{10}O_{10}$ und als er noch längere Zeit bei dieser Temperatur erhalten wurde, nahm er Sauerstoff auf und wurde sehr braun. Er bestand dann in 100 Th. aus 40,97 C, 5,72 H und 53,31 O. Löste man den Rückstand in Wasser wieder auf und fügte zu der braunen Lösung Bleioxydhydrat, so wurde der braune Stoff entfernt, die Lösung farblos und der darin enthaltene Zucker bestand wieder aus $C_{12}H_{12}O_{12}$.

Rubiafin. In meinen früheren Abhandlungen habe ich eine Substanz unter dem Namen Rubiacin beschrieben, die ich theils aus dem Krapp selbst, theils durch Reduction der Rubiacinsäure mittelst Schwefelwasserstoff bereitet hatte. Von dieser kann das Rubiafin nicht unterschieden werden. Es krystallisirt aus alkoholischer Lösung in gelben glitzernden Platten und Nadeln, bisweilen in stern- oder fächerförmigen Massen. Bei vorsichtigem Erhitzen lässt es sich in Gestalt glänzender Nadeln sublimiren. Es ist nur wenig in kochendem Wasser löslich, wird durch kochende Salpetersäure und concentrirte Schwefelsäure gelöst, aber nicht zersetzt. Es löst sich in kaustischen Alkalien mit purpurröthlicher, in kohlensauren mit rother Farbe. Die alkoholische Lösung giebt mit Bleizucker einen carmoisinrothen, mit essigsaurem Kupferoxyd einen orangefarbenen Niederschlag. Es löst sich in salpetersaurem Eisenoxyd mit dunkel purpurbrauner Farbe und aus der eine Zeit lang gekochten Lösung fällt Salzsäure einen gelben Niederschlag, Rubiacinsäure. Alle diese Eigenschaften stimmen mit denen des Rubiacins überein. Nichts

desto weniger ist die Zusammensetzung eine andere und da es mir gelungen ist, eine Substanz von der Zusammensetzung des früher erhaltenen Rubiacins darzustellen, so müssen beide als verschiedene Stoffe betrachtet werden.

Die Analyse des Rubiafins ergab als Zusammensetzung in 100 Th.:

		Berechnet nach der Formel	
C	69,30	69,31	$C_{32}H_{13}O_9$
H	4,56	4,69	
O	26,14	26,00	

Wenn dies die richtige Zusammensetzung des Rubiafins ist, so steht dieses zum Rubian in demselben Verhältniss, wie Rubianin und Rubiadin, von welchem letzteren, wenn dies 32 C. enthält, es sich nur durch die Elemente des Wassers unterscheidet. Addirt man zu Rubian 3 At. Wasser, so erhält man 1 At. Rubiafin und 2 At. Zucker: $C_{56}H_{34}O_{30} + 3\dot{H} = C_{32}H_{13}O_9$ und $2 . C_{12}H_{12}O_{12}$.

Rubiacin und *Rubiacinsäure.* Früher gab ich für die Rubiacinsäure die Formel $C_{31}H_8O_{16}$ und für das Rubiacin $C_{31}H_9O_{10}$. Um ihren Zusammenhang mit Rubian und Rubiafin, also ihre wahre Formel zu controliren, stellte ich neue Mengen dar und analysirte sie. Um Rubiacinsäure zu bereiten, braucht man nicht Krapp selbst anzuwenden, sondern kann aus einer Krappfärberei die Flüssigkeit verwenden, in welcher die Stücke eingetaucht waren. Diese enthält bedeutende Mengen einer Substanz, die durch salpetersaures Eisenoxyd in Rubiacinsäure verwandelt wird. Man verfährt dann so: zu der braunen und schlammigen Flüssigkeit, aus welcher die Holztheilchen des Krapps entfernt sind, giesst man Salzsäure und behandelt den dadurch entstandenen braunen flockigen Niederschlag mit salpetersaurem Eisenoxyd so lange sich noch etwas löst. Zu dem dunkelrothbraunen Filtrat setzt man Säure und erhält einen gelben Niederschlag, welcher nach dem Auswaschen in siedendem kohlensauren Kali gelöst wird. Diese Lösung setzt beim Erkalten rubiacinsaures Kali in Krystallen ab, aus welchem durch eine Säure leicht die Rubiacinsäure gefällt wird. So bereitet bestand dieselbe in 100 Th. aus:

C	61,19
H	3,55
O	35,26

Bei früheren Versuchen erhielt ich als Mittel aus drei Bestimmungen:

C	57,28
H	2,47
O	40,25.

Woher diese grosse Differenz rührte, konnte ich anfangs mir nicht erklären, da die letzte Bereitungsweise des Salzes und der Säure anscheinend dieselbe war. Ehe ich die Erklärung dafür gebe, möge vorläufig angedeutet sein, dass die obige Analyse mit der Formel $C_{64}H_{20}O_{21}$ übereinstimmt, welche verlangt:

C	61,93
H	3,22
O	34,85

Aus dem Kalisalz stellte ich etwas Silbersalz dar, indem ich zur Lösung desselben salpetersaures Silberoxyd hinzufügte. Es entstand ein glänzend zinnoberrother Niederschlag, der gewaschen und getrocknet weder von heissem Wasser noch vom Licht zersetzt wurde und in 100 Th. aus

		Berechnet.
C	46,08	46,04
H	2,20	2,15
O	24,37	24,00
$\dot{A}g$	27,35	27,81

bestand. Dies entspricht der Formel $\dot{A}g_2C_{64}H_{18}O_{25}$.

Nun nahm ich eine frische Quantität erschöpfter Färbelauge und theilte sie in zwei Theile. Zum ersten setzte ich Säure, behandelte den dadurch entstandenen Niederschlag mit siedendem Alkohol, der etwas mit gelber Farbe löste, und liess das Filtrat erkalten, wobei sich eine Partie orangefarbenes Pulver absetzte. Dieses, in kochendem Alkohol mit Zinnoxydulhydrat behandelt, gab eine hellgelbe Lösung, aus welcher sich beim Erkalten hellgelbe Nadeln absetzten. Sie hatten Ansehen und Eigenschaften des Rubiafins; ihre Zusammensetzung verrieth jedoch, dass sie eine davon verschiedene Substanz seien, denn sie bestanden in 100 Th. aus:

C	67,14
H	3,96
O	28,90

Zu dem andern Theil der Flüssigkeit setzte ich ebenfalls Säure und behandelte den ausgewaschenen Niederschlag mit kochender Lösung von salpetersaurem Eisenoxyd, welches einen Theil davon

mit dunkel purpurbrauner Farbe aufnahm. Salzsäure verursachte in dem Filtrat einen gelben Niederschlag, der mit siedendem Alkohol behandelt wurde. Die alkoholische Lösung setzte beim Erkalten ein gelbes Pulver ab, welches aus Alkohol umkrystallisirt in Gestalt gelber glänzender Platten und Nadeln sich auschied. Diese stimmten in allen Eigenschaften mit Rubiafin und Rubiacin überein, gaben mit salpetersaurem Eisenoxyd behandelt Rubiacinsäure und bestanden in 100 Th. aus:

C	67,05
H	4,05
O	28,90

Diese Analyse beweist, dass die in der Flüssigkeit enthaltene Substanz in demselben Zustande sich befindet vor und nach der Behandlung mit salpetersaurem Eisenoxyd, welches letztere dieselbe ohne Veränderung einfach auflöst; wenigstens ist es so im ersten Fall. Vergleicht man die Zusammensetzung dieses Körpers mit dem von mir früher Rubiacin genannten, so findet man beide identisch. Ich untersuchte eine Probe Rubiacin, welches bei einer früheren Gelegenheit aus dem Kalisalz durch Schwefelwasserstoff erhalten war und fand es zusammengesetzt aus:

C	67,01
H	3,28
O	29,71

wofür sich am einfachsten die Formel $C_{32}H_{11}O_{10}$ aufstellen lässt, welche in 100 Th. erfordert:

C	67,84
H	3,88
O	28,28

Den Rückstand von der Substanz löste ich in Alkohol und erhielt bei Zusatz von essigsaurem Bleioxyd zur Lösung einen dunkelrothen Niederschlag, der mit Alkohol gewaschen und getrocknet in 100 Th. aus

		Berechnet.	Atome.
C	33,05	33,05	96
H	1,80	1,89	33
O	14,41	13,78	30
$\dot{P}b$	50,74	51,28	8

bestand. Dies entspricht der Formel $3 . C_{32}H_{11}O_{10} + 8\dot{P}b$, wie die beigefügte Berechnung zeigt.

Der in der salpetersauren Eisenoxydlösung durch Salzsäure bewirkte Niederschlag war in kochendem Alkohol nicht ganz

löslich. Das Unlösliche behandelte ich wieder mit salpetersaurem Eisenoxyd, fällte durch Salzsäure und löste den dabei erhaltenen Niederschlag in siedendem kohlensauren Kali, woraus sich beim Erkalten die bekannten Krystalle von rubiacinsaurem Kali absetzten. Die aus diesem Salz durch Salpetersäure ausgeschiedene Säure gab in 100 Th. 60,23 Kohlenstoff, 3,10 Wasserstoff und 36,67 Sauerstoff, Zahlen, die nicht sehr von denen der ersten Analyse abweichen. Als aber das Salz aus Wasser umkrystallisirt und daraus abgeschieden die Säure analysirt wurde, gab sie in 100 Th.

C	57,93
H	2,84
O	39,23

und das aus dem umkrystallisirten Kalisalz dargestellte Silbersalz gab 45,04 p. C. Kohlenstoff und 1,89 p. C. Wasserstoff.

Die Mutterlauge von der Umkrystallisation des Kalisalzes fällte ich mit Salzsäure, löste einen Theil des Niederschlags in kohlensaurem Kali und untersuchte die Säure aus dem umkrystallisirten Kalisalz, welche folgende Zusammensetzung gab:

C	59,10
H	3,21
O	37,69

Den andern Theil des Niederschlags löste ich wieder in salpetersaurem Eisenoxyd, erhielt die Lösung einige Stunden im Sieden, fällte sie mit Salzsäure und löste den Niederschlag in kohlensaurem Kali, woraus ich ihn wieder mit Salzsäure fällte. Die ausgeschiedene Rubiacinsäure zeigte jetzt folgende Zusammensetzung:

		Berechnet.	Atome.	
C	57,25	56,97	32	
H	2,91	2,67	9	Formel $C_{32}H_9O_{17}$
O	39,84	40,36	17	

Diese Zusammensetzung weicht von der in meinen frühern Versuchen gefundenen nicht sehr ab.

Einige auf die letztangegebene Art bereitete Säure wurde in kohlensaurem Kali gelöst und aus dem krystallisirten Kalisalz das Silbersalz dargestellt. Dieses war nicht mehr roth, sondern schwach orangefarbig, und gab in 100 Th. 43,63 p. C. Kohlenstoff und 2,40 p. C. Wasserstoff; die Berechnung nach $\dot{A}gC_{32}H_8O_{16}$ verlangt 43,24 Kohlenstoff und 1,80 Wasserstoff. Ist das Kali-

salz analog dem Silbersalz zusammengesetzt, so muss es in 100 Th. enthalten:

C	51,17
H	2,13
O	34,12
$\dot{K}$	12,58

Früher erhielt ich als Mittel aus drei Analysen:

C	51,37
H	2,41
O	33,18
$\dot{K}$	13,04

Es leuchtet also ein, dass die ersten oben angeführten Analysen mit unreiner Säure gemacht sind. Die erste Analyse entsprach $C_{64}H_{20}O_{27}$. Zieht man hiervon die Formel der reinen Säure $C_{32}H_{9}O_{17}$ ab, so bleibt $C_{32}H_{11}O_{10}$ d. h. Rubiacin übrig. Eine Beimischung also von diesem erhöht in den 4 ersten Analysen den Kohlen- und Wasserstoffgehalt. Ob die unreine Säure eine chemische Verbindung der Säure mit Rubiacin ist oder nicht, ist schwer zu sagen. Es ist schwer, die Anwesenheit des Rubiacins in der unreinen Säure zu entdecken, denn diese verhält sich gegen die meisten Reagentien wie die reine. Nur wenn man die unreine Säure sehr vorsichtig zwischen zwei Uhrgläsern erhitzt, sublimirt sich eine beträchtliche Quantität gelber glänzender Krystalle (von Rubiacin höchst wahrscheinlich), während die reinere Säure nur eine Spur gelbes Sublimat und viel kohligen Rückstand giebt. Das Kalisalz der unreinen Säure hat mehr körniges, weniger seidenglänzendes Ansehen und ist dunkler roth als das Salz der reinen Säure, auch detonirt es nicht so stark beim Erhitzen. In Lösung unterscheidet es sich vom reinen Salz nur durch das Verhalten gegen salpetersaures Silberoxyd, womit es einen glänzenden zinnoberrothen Niederschlag giebt, während das reine Salz einen orangefarbenen erzeugt.

Um zu entscheiden, ob Rubiacinsäure sich wieder in Rubiacin und Rubiafin verwandeln lässt, nahm ich etwas des unreineren Kalisalzes, löste es in heissem Wasser, fügte Natronlauge hinzu und leitete einige Stunden Schwefelwasserstoff durch. Dann wurde mit Chlorbarium gefällt und der dadurch entstandene Niederschlag nach dem Auswaschen mit Salzsäure zersetzt

und zweimal aus Alkohol krystallisirt. Die Krystalle hatten das Ansehen des Rubiacins oder Rubiafins und beträchtlichen Glanz. Sie bestanden in 100 Th. aus:

C 70,24
H 4,64
O 25,12

Obwohl dies nicht genau mit der oben angeführten Zusammensetzung des Rubiafins übereinstimmt, so beweist doch wenigstens die Analyse, dass Wasserstoff und Sauerstoff in denselben Verhältnissen darin vorhanden sind; denn die Formel $C_{32}H_{12\frac{1}{2}}O_{8\frac{1}{2}}$, die $^1/_2\dot{H}$ weniger als Rubiafin enthält, verlangt in 100 Th.:

C 70,45
H 4,58
O 24,97

Es scheint dem Bisherigen zufolge also durch das salpetersaure Eisenoxyd das Rubiafin erst zu Rubiacin, dann zu Rubiacinsäure oxydirt zu werden und letztere auch der Zurückführung in Rubiafin fähig zu sein. Dass Rubiafin direkt aus dem Rubian sich bilden könne, dafür scheint die Anwesenheit desselben in der gebrauchten Krapplauge zu sprechen.

Rubiagin gehört zu derselben Gruppe wie Rubianin, Rubiadin und Rubiafin, ähnelt auch diesen sehr in Eigenschaften und Zusammensetzung. Selten erhält man es in guten Krystallen. Verdunstet seine alkoholische Lösung freiwillig, so scheidet es sich in kleinen citronengelben kugeligen Körnern aus, die unter der Lupe aus centrisch gruppirten Nadeln bestehen. Hie und da hat es eine Orangefarbe, die aber wahrscheinlich von einer Verunreinigung herrührt. Auf Platinblech erhitzt schmilzt es zu einer braunrothen Flüssigkeit und verbrennt dann mit Flamme unter Hinterlassung eines schwer reichlichen kohligen verbrennlichen Rückstandes. In einer Röhre erhitzt, giebt es ein wenig krystallinisches Sublimat und ölige Tropfen, zwischen Uhrgläsern erhitzt bildet sich kein Anflug. Es ist ganz unlöslich in kochendem Wasser und ertheilt diesem kaum eine Färbung; ist leichter in siedendem Alkohol löslich als Rubianin und Rubiadin und bleibt beim Verdampfen des Alkohol in der eben beschriebenen Gestalt zurück. Es löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit dunkelrothbrauner Farbe, die Lösung entwickelt beim Erwärmen

schweflige Säure und schwärzt sich. Kochende Salpetersäure löst es mit Entwicklung salpetriger Säure zu einer gelben Flüssigkeit, aus welcher sich beim Erkalten hellgelbe sehr glänzende Krystalle absetzen. Ob diese die reine Substanz sind, während die Verunreinigungen durch die Salpetersäure zerstört wurden, kann ich nicht bestimmen. Das Letztere ist das Wahrscheinlichere. In siedender Essigsäure löst sich Rubiagin mit gelber Farbe und krystallisirt daraus in kleinen Nadeln. Ammoniak macht es roth und löst es nur schwierig im Kochen mit blutrother Farbe, beim Abdampfen entweicht das Ammoniak und hinterlässt die Substanz in gelben Krystallen. Leichter löst es sich in Natron mit derselben Farbe und fällt daraus durch Säuren in citronengelben Flocken. Die ammoniakalische Lösung giebt nur wenig Niederschläge mit den Chloriden von Baryum und Calcium, indem dieselbe mit Chlorbaryum roth bleibt und mit Chlorcalcium carmoisinroth wird. In Baryt- und Kalkwasser löst es sich mit blutrother Farbe und wird durch Kohlensäure wieder niedergeschlagen. Die alkoholische Lösung giebt mit essigsaurem Bleioxyd anfangs keinen Niederschlag, die Lösung wird dunkelgelb und setzt nach einiger Zeit orangefarbige Körner ab, die Bleiverbindung des Rubiagins, welche in siedendem Alkohol wenig, aber in einer alkoholischen Lösung von Bleizucker leicht löslich ist. Essigsaures Kupferoxyd verändert die Farbe der weingeistigen Lösung in braungelb und verursacht nach einiger Zeit einen orangefarbigen Niederschlag. Wird Rubiagin mit Eisenchlorid gekocht, so färbt letzteres sich dunkler, aber nicht so tief purpurbraun wie mit Rubiafin und Rubiacin. Die heiss filtrirte Lösung scheidet beim Erkalten gelbe glänzende Blättchen aus, lässt aber beim Zusatz von Salzsäure keinen weitern Niederschlag fallen. Diese Blättchen lösen sich leicht in heissem Alkohol und beim Abkühlen setzen sich kleine gelbe Körner krystallinischer Nadeln ab, die anscheinend nichts als Rubiagin sind. Der grösste Theil Rubiagin wird von Eisenchlorid nicht gelöst. Es ändert sich also durch Eisenoxydsalze nicht in Rubiacinsäure um. Es unterscheidet sich vom Rubianin durch seine Unlöslichkeit in Wasser, vom Rubiadin durch die Unfähigkeit zu subblimiren, und vom Rubiafin durch das Unvermögen, sich in Rubiacinsäure zu verwandeln. Sein Verhalten gegen essigsaures Bleioxyd unterscheidet es von den drei anderen Körpern

und ist ein charakteristisches Merkmal für dasselbe. Die Analyse gab folgende Zusammensetzung in 100 Th.:

C	68,10
H	5,14
O	26,76

Mit diesen Zahlen stimmen zwei Formeln überein, durch deren jede die Bildung des Rubiagins sich erklären lässt, nämlich $C_{32}H_{14}O_{10}$ und $C_{44}H_{17}O_{13}$. Diese erfordern je in 100 Th.:

	$C_{32}H_{14}O_{10}$	$C_{44}H_{17}O_{13}$
C	67,13	68,57
H	4,89	4,41
O	27,89	27,02

Ich lege keinen grossen Werth auf die grössere oder geringere Uebereinstimmung der berechneten Zahlen mit denen der Analyse, weil ich nicht von der absoluten Reinheit der angewandten Substanz überzeugt bin.

Die Bleiverbindung des Rubiagins, welche durch Zusatz einer alkoholischen Bleizuckerlösung zu einer concentrirten Lösung der Substanz in gerade hinreichender Menge bereitet war, lieferte mit Alkohol ausgewaschen und getrocknet folgende Zusammensetzung in 100 Th.:

C	31,29
H	2,67
O	12,60
$\dot{P}b$	53,44

Diese Zahlen entscheiden weder für die Formel $C_{32}H_{14}O_{10} + 3\dot{P}b$ noch für $C_{44}H_{17}O_{13} + 4\dot{P}b$, denn sie stimmen mit beiden gleich gut, wie nachstehende Berechnung zeigt:

	Atome.		Atome.	
C	32	30,91	44	31,73
H	14	2,25	17	2,04
O	10	12,89	13	12,53
$\dot{P}b$	3	53,95	4	53,70

Ist die richtige Formel des Rubiagins $C_{32}H_{14}O_{10}$, so bildet es sich aus Rubian, indem dieses mit 4 At. Wasser 1 At. Rubiagin und 2 At. Zucker bildet: $C_{56}H_{34}O_{30} + 4\dot{H} = C_{32}H_{14}O_{10}$ und $2.C_{12}H_{12}O_{12}$. Ist $C_{44}H_{17}O_{13}$ die richtige Formel, so entsteht es aus Rubian, indem dieses 5 At. Wasser verliert und sich in

1 At. Rubiagin und 1 At. Zucker spaltet: $C_{56}H_{34}O_{30} - 5\dot{H} = C_{44}H_{17}O_{13}$ und $C_{12}H_{12}O_{12}$.

Rubiadipin ist ein charakteristisches Produkt der Gährung des Rubians, bei welcher es sich stets bildet. Es gleicht in Ansehen und allgemeinen Eigenschaften dem Rubiretin, unterscheidet sich aber von letzterem dadurch, dass es selbst bei noch so langem Erwärmen nie hart und brüchig wird, sondern stets weich und schleimig bleibt. Es gleicht einem hellflüssigen gelblichbraun gefärbten Fett. Auf Platinblech erhitzt schmilzt es zu einer braunen Flüssigkeit und brennt dann mit heller Flamme unter Hinterlassen eines kohligen Rückstandes. In einer Röhre erhitzt entwickelt es wie die Fette scharfe Dämpfe. Kochende Salpetersäure greift es nicht sehr an, aber concentrirte Schwefelsäure verkohlt es beim Erwärmen. In kochendem Wasser schmilzt es und erhebt sich in öligen Tropfen an die Oberfläche. In Alkalien löst es sich blutroth, aber die Lösung schäumt nicht beim Kochen wie Seifenlösung. Die ammoniakalische Lösung giebt nur einen geringen Niederschlag mit Chlorbaryum. Fügt man zur alkoholischen Lösung desselben ein wenig essigsaures Bleioxyd, so entsteht ein blass röthlichbrauner Niederschlag, ein Bleisalz, welches für sich unlöslich in siedendem Alkohol ist, aber leicht mit braunrother Farbe gelöst wird, wenn man Ueberschuss von Bleizucker hinzufügt. Aus der Lösung wird es durch Wasser wieder gefällt und verhält sich wie vorher. Im Verhalten gegen Bleizucker gleicht es also dem Rubiagin. Die alkoholische Lösung giebt mit essigsaurem Kupferoxyd keinen Niederschlag.

Die Substanz für sich ist nicht geeignet zur Analyse, ich habe mich daher mit der Untersuchung der auf die eben beschriebene Weise erhaltenen Bleiverbindung begnügt. Diese gab folgende Zusammensetzung in 100 Th.:

		Berechnet.
C	50,89	50,60
H	6,93	6,74
O	10,83	11,26
$\dot{P}b$	31,35	31,40

und diese führt zur Formel $C_{30}H_{24}O_5 + \dot{P}b$, wie die nebenstehende Rechnung zeigt. Ist diese Formel richtig, so ist die

Bildung des Rubiadipins aus dem Rubian nicht zu erklären. Der grosse Ueberschuss von Wasserstoff deutet an, dass gleichzeitig noch eine andere sauerstoffreiche Verbindung entstanden sein muss, deren Auffindung jedoch bis jetzt nicht gelungen ist.

Die bisher beschriebenen Versuche beweisen, dass die durch Gährung bewirkte Zersetzung des Rubians sich von der durch Säuren oder Alkalien bewirkten im Allgemeinen nicht unterscheidet. Die zersetzende Wirkung des Ferments erstreckt sich wie die jener Agentien auf drei Theile des Rubians. Der erste Theil verliert Wasser und veranlasst die Bildung von Alizarin; der zweite verliert Wasser und bildet Verantin und Rubiretin zu gleichen Antheilen, der dritte nimmt Wasser auf und bildet Zucker und Rubiafin oder mit 1 At. Wasser mehr Zucker und Rubiagin. Das durch Säuren erzeugte Rubianin und das durch Alkalien gebildete Rubiadin wird bei der Zersetzung durch Ferment durch Rubiafin und Rubiagin ersetzt. Rubiadipin lasse ich wegen seines ungewissen Entstehens und seiner geringen Menge, in der es auftritt, ausser Betracht. Die relativen Mengen, in denen die verschiedenen Zersetzungsprodukte sich bilden, scheinen dieselben zu sein, mag die zersetzende Substanz Ferment, Säure oder Alkali sein. Von Alizarin bildet sich am wenigsten, von Rubiretin und Verantin etwas mehr, aber Zucker und Rubiafin und Rubiagin überwiegen alle anderen.

Es ergiebt sich ferner aus den Versuchen, dass der gewöhnliche Färbeprocess mit Krapp hauptsächlich ein Gährungsprocess ist, dass er wesentlich in einer Umsetzung der Elemente des Rubians vermittest des Ferments beruht, wobei der Farbestoff entsteht, und dass die beim Krappfärben so nothwendige Vorsicht in Regelung der Temperatur sich wesentlich auf den Gährungsprocess bezieht. Die ausserordentliche Schnelligkeit, mit welcher die Gährung vollendet ist, unterscheidet diese von anderen ähnlichen Processen.

Die Analogie mit anderen Gährungsprocessen bietet mehre interessante Fragen dar, z. B. wodurch wird die Wirkung des Ferments auf Rubian entweder vernichtet, oder verzögert, oder befördert? Kann man nicht die Gährung so leiten, dass sich vorzugsweise nur gewisse Substanzen bilden? In Bezug hierauf habe ich eine Reihe von Versuchen angestellt, die ich hier mittheilen will.

Als ich eine Rubianlösung mit der für gewöhnlich hinreichenden Menge Ferment vermischt hatte, erhielt ich sie eine kurze Zeitlang im Kochen. Nach einigen Tagen hatte das Rubian nicht die geringste Veränderung erlitten, die Flüssigkeit war gelb und bitter und hinterliess beim Abdampfen Rubian mit seinen gewöhnlichen Eigenschaften.

Dann trocknete ich etwas Ferment bei mässiger Temperatur, pulverisirte es fein und mischte es mit Rubianlösung. Nach einigen Tagen war das Rubian völlig zersetzt. Das Filtrat hinterliess beim Verdampfen Zucker und auf dem Filter blieb ein Gemisch von Rubiafin, Alizarin, Rubiagin, Rubiretin und Verantin, letztere beiden weniger reichlich als gewöhnlich.

Als das Ferment bei mässiger Wärme getrocknet, dann einige Stunden im Wasserbad erhitzt und hierauf zu Rubianlösung gesetzt wurde, so verschwand erst allmählich das Rubian und nach zwei Monaten war alles zersetzt. Das Filtrat lieferte Zucker und der Rückstand auf dem Filter Rubiafin, eine ziemliche Quantität Rubiretin und Verantin, aber kein Alizarin.

Zu einer Rubianlösung fügte ich eine zur Zersetzung desselben hinreichende Menge Ferment und ein klein wenig Schwefelsäure. Das Gemisch blieb anscheinend lange unverändert. Nun wurde filtrirt, die Säure mit kohlensaurem Bleioxyd abgestumpft und die Flüssigkeit verdampft, sie gab eine gelblichrothe bittere klebrige Masse, anscheinend ein Gemenge von Rubian mit Zucker. Der Rückstand auf dem Filter enthielt eine Spur Alizarin, etwas Rubiagin und viel Rubiretin und Verantin.

Dasselbe Experiment wurde anstatt mit Schwefelsäure mit kohlensaurem Natron angestellt. Da löste sich das Ferment völlig und man erhielt eine rothe Flüssigkeit. Nach einiger Zeit war das Rubian vollständig zersetzt, denn bei Neutralisirung mit Schwefelsäure fiel ein gelber Niederschlag und das farblose Filtrat liess beim Verdunsten Zucker und schwefelsaures Natron im Rückstand. Das Gemenge von Ferment und den Zersetzungsprodukten gab an siedenden Alkohol beträchtlich viel Rubiafin, mehr als die durchschnittliche Menge Alizarin und eine mässige Quantität Rubiretin und Verantin ab, aber kein Rubiagin.

Wurde statt kohlensauren Natrons kaustisches Natron zugesetzt, so verzögerte sich bei Anwendung von etwas viel Alkali die Einwirkung des Ferments, so dass nach einigen Tagen noch

etwas Rubian unzersetzt war. Unter den Zersetzungsprodukten befand sich wenig oder kein Alizarin, Rubiafin oder Rubiagin, aber viel Rubiretin und Verantin. Zusatz von Kalkwasser wirkte ähnlich wie kohlensaures Natron, aber nicht ganz so ausgesprochen.

Wenn Rubianlösung mit Ferment und ein wenig Bleizucker vermischt wird, so wird das Ferment sogleich in braunen Flocken gefällt und die überstehende Flüssigkeit ist klar und gelb; sie wird nach einigen Tagen allmählich blässer und endlich farblos, und enthält dann Zucker. Der Rückstand von ihrer Filtration ist purpurfarbig und enthält Bleioxyd, kein Rubian mehr, aber Rubiafin mit einer Spur Alizarin und sehr viel Rubiretin und Verantin. Also auch Bleizucker, welcher mit dem Ferment eine unlösliche Verbindung eingeht, ist nicht im Stande die Gährung aufzuhalten.

Bei Anwendung von Quecksilberchlorid wurde die Gährung beträchtlich verzögert und die gelbe Farbe der Lösung verschwand selbst nach mehreren Tagen nicht völlig. Die filtrirte Flüssigkeit enthielt etwas Sublimat, aber keinen Zucker, der Rückstand eine beträchtliche Menge Rubiretin und Verantin, aber kein Alizarin, Rubiafin oder Rubiagin. Aehnlich wirkte arsenige Säure.

Eine grössere Menge Alkohol verzögerte ebenfalls die Gährung und es blieb viel Rubian unzersetzt, aus dem zersetzten hatte sich ein wenig Alizarin und viel Rubiretin und Verantin gebildet.

Wurde das mit Ferment versetzte Rubian mit Terpenthinöl geschüttelt, so vergingen mehrere Tage bis zur Beendigung des Gährungsprocesses. Die farblos gewordene Flüssigkeit enthielt Zucker, der Rückstand Rubiafin, eine Spur Alizarin und viel Rubiretin und Verantin, aber kein Rubiagin.

Hieraus folgt, dass es nur ein Mittel giebt, die Gährung des Rubians zu verhindern, nämlich das noch feuchte Ferment bis zu 100° C. zu erhitzen. Je mehr man die Einwirkung des Ferments verzögert, um so mehr Rubiretin und Verantin bilden sich, und das Alizarin vermindert sich so, dass es bisweilen ganz verschwindet. Die Bildung von Rubiafin und Rubiagin wird befördert, wenn die Wirkung des Ferments mässig verzögert, vermindert sich aber wieder oder hört ganz auf, wenn die Verlangsamung sehr gross ist. Von beiden verschwindet das Rubiagin

zuerst, wenn eine Verzögerung Platz greift. Alkalien verzögern die Gährung nicht, vermehren den Betrag an Alizarin und vermindern den an Rubiretin und Verantin.

Diese Versuche bestätigen die durch die analytischen Resultate gewonnene Ansicht, dass eine enge Beziehung zwischen Rubiretin und Verantin und andererseits zwischen Rubiafin, Rubiagin und Zucker vorhanden ist, denn Rubiretin findet sich nicht ohne Verantin, und Zucker deutet auf Bildung von Rubiafin oder Rubiagin hin, während Alizarin ganz selbstständig dasteht.

Der schädliche Einfluss von Säuren im Färbebad bei der Krappfärberei findet hierbei auch seine Erklärung; denn sie bemächtigen sich nicht nur der Beizmittel, mit denen der Farbstoff sich verbinden sollte, und geben nicht nur den übrigen beim Process nachtheiligen Bestandtheilen der Wurzel vollen Spielraum, indem sie ihnen die Alkalien oder alkalischen Erden entziehen, mit denen sich jene sonst verbinden würden, sondern sie verzögern auch den eigenthümlichen Bildungsvorgang des Alizarins und verursachen auf Kosten des Farbstoffs selbst die Entstehung schädlicher Stoffe.

Um den Einfluss der Säuren und Alkalien auf den Gährungsprocess des Rubians deutlicher ins Licht zu stellen, mögen hier einige Zahlenangaben ihren Platz finden.

5,59 Grm. Rubian wurden in Wasser gelöst und mit Ferment versetzt. Die Lösung wurde in zwei gleiche Theile getheilt und die eine Hälfte mit etwas kohlensaurem Natron, die andere mit ein wenig Schwefelsäure versetzt. Beide wurden längere Zeit der Gährung überlassen und der unlösliche Theil mit siedendem Alkohol behandelt. Das beim Erkalten desselben ausgeschiedene Rubiafin wurde gewogen und das Filtrat mit essigsaurer Thonerde versetzt. Der Niederschlag wurde mit Salzsäure zersetzt und die ausgeschiedenen rothen Flocken von Alizarin, Verantin und Rubiafin getrocknet und gewogen, dann mit verdünnter Salpetersäure das Alizarin zerstört und das rückständige gelbe Pulver gewaschen, getrocknet und gewogen. Die Differenz ergab den Betrag an Alizarin. Das Filtrat vom Thonerdeniederschlag, mit Schwefelsäure und Wasser versetzt, gab ein gelbes Pulver, welches getrocknet und gewogen, dann mit etwas kaltem Alkohol behandelt wurde. Dieser liess Rubiagin ungelöst, welches gewogen wurde, und gab beim Verdampfen eine braune

Masse von Rubiadipin und Rubiretin. Die mit kohlensaurem Natron vermischte Hälfte der Flüssigkeit gab nun folgende Mengen der verschiedenen Bestandtheile:

0,323 Grm. Alizarin,
0,220 „ Rubiafin,
0,167 „ Rubiafin und Verantin,
0,250 „ Rubiagin,
0,170 „ Rubiretin und Rubiadipin.

Die mit Schwefelsäure versetzte andere Hälfte gab:

0,203 Grm. Alizarin,
0,340 „ Rubiafin,
0,157 „ Rubiafin und Verantin,
0,310 „ Rubiagin,
0,230 „ Rubiretin und Rubiadipin.

In beiden Fällen blieb etwas Rubian unzersetzt, aber man kann die Quantität des Zersetzten approximativ aus den Zersetzungsprodukten ermitteln. Nimmt man nämlich für Rubiafin die Formel $C_{32}H_{13}O_{9}$, für Rubiagin $C_{32}H_{14}O_{10}$, betrachtet man ferner das Gemenge von Rubiafin und Verantin ganz als letzteres (wobei man nicht sehr irrt, weil die aus 1 At. Rubian sich bildenden Mengen von Rubiafin und Verantin sich verhalten wie 277 : 258) und lässt man die geringe Quantität Rubiadipin ganz unberücksichtigt (da Rubiretin aus dem Verantin sich berechnen lässt), so entsprechen die erhaltenen Zersetzungsprodukte folgenden Mengen Rubian:

0,323	Alizarin	=	0,407	Rubian,
0,203	„	=	0,255	„
0,220	Rubiafin	=	0,484	„
0,340	„	=	0,748	„
0,250	Rubiagin	=	0,533	„
0,310	„	=	0,661	„
0,167	Verantin	=	0,394	„
0,157	„	=	0,371	„
	Summa		3,953	

Obwohl bei Zusatz von kohlensaurem Natron die Menge des zersetzten Rubians geringer war, als bei Zusatz von Schwefelsäure, so war im erstern Fall doch die Quantität des gebildeten Alizarins grösser, denn sie betrug 17,7 p. C., während sie im letztern Fall nur 9,5 p. C. betrug. Wäre Rubian ganz in Alizarin verwandelt worden, so hätte man 79,3 p. C. erhalten müssen.

Die nun folgenden Versuche stellte ich in der Absicht an, um die Einwirkung anderer als der im Krapp enthaltenen Fermente auf das Rubian zu prüfen.

Zunächst wurde Rubianlösung mit Eiweisslösung aus Eiern innig vermischt und die Flüssigkeit 2 Monate lang an einer mässig warmen Stelle stehen gelassen. Obwohl das Eiweiss in beginnender Fäulniss war, so war doch, nach Geschmack und Farbe zu urtheilen, das Rubian grösstentheils unzersetzt. Am Boden des Gefässes fand sich ein wenig dunkelrothbrauner Absatz, der aus verändertem Eiweiss im Gemenge mit Alizarin und einer Basis, vielleicht Kalkerde, bestand. Die Lösung wurde allmählich zur Trockne gedampft und hinterliess eine durchsichtige, gummi- oder firnissähnliche Masse, die an Alkohol eine gelblichrothe, deliquescirende, bittere Substanz abgab, ein Gemisch von Rubian mit einer stickstoffhaltigen Substanz. Sie war ganz löslich in Wasser mit rother Farbe, fällte essigsaures Bleioxyd reichlich braun, gab aber mit Säuren und Alkalien die gewöhnlichen Reactionen des Rubians. Die grössere Menge der gummiähnlichen Masse war unlöslich in Alkohol. Die Einwirkung des Eiweisses auf Rubian war also mit einem Wort sehr unbedeutend.

Um die Einwirkung des Caseïns auf Rubian zu erfahren, wurde letzteres mit Milch vermischt und an einem warmen Orte einige Tage stehen gelassen, bis das Caseïn zu faulen begann. Dann wurde die Lösung filtrirt. Im Filtrat fand sich Rubian in einer etwas schleimigen Beschaffenheit. Auf dem Filter blieb gelblich-flockiges Caseïn, welches durch Behandlung mit siedendem Alkohol farblos wurde und an diesen weiter nichts als Rubian und Fett abgab.

Aehnliche negative Resultate lieferten Gallerte und Hefe.

Die Einwirkung des Emulsins war aber sehr verschieden. Das zum Versuch angewendete Emulsin war aus süssen Mandeln bereitet, die zwischen Papier ausgepresst, mit Wasser behandelt und vom Fett befreit waren; aus der wässrigen Lösung wurde durch Alkohol das Emulsin gefällt. Etwas von diesem Emulsin wurde zu Rubianlösung gesetzt und diese einige Tage lang an einem warmen Orte sich überlassen. Allmählich wurde die Flüssigkeit farblos und das Emulsin gelb. Nach dem Filtriren gab die durchgelaufene Flüssigkeit verdampft eine Quantität Emulsin.

Der gelbe Rückstand auf dem Filter wurde durch Auskochen mit Alkohol farblos und enthielt unzersetztes Rubian, Alizarin, wahrscheinlich Verantin und Rubiretin. Die Menge Alizarin schien im Vergleich mit der Quantität des angewendeten Rubians und der andern Nebenprodukte weit bedeutender zu sein, als bei Anwendung des Krappferments. Nichtsdestoweniger erhielt ich in einem zweiten Versuch nicht wieder dasselbe Resultat. Es hatte sich viel weniger Alizarin neben andern Zersetzungsprodukten gebildet.

Um die Wirkung eines andern Gährungsstoffes auf Rubian zu erforschen, wählte ich die eiweisshaltige Substanz von *Helianthus tuberosus*, und zwar deswegen, weil sie, wie das Ferment des Krapps, in einer Zuckerlösung die saure Gährung bewirkt. Ich bereitete sie, indem ich die Knollen in Scheiben schnitt, diese in einem Mörser mit etwas Wasser bis zum Verschwinden der Klumpen zermalmte und dann die Masse auf einem Stück Zeug ausdrückte. Die schlammige Flüssigkeit, mit viel Alkohol versetzt, gab einen grauen Niederschlag, der mit kaltem Alkohol gut ausgewaschen wurde. Etwas davon wurde zu einer Rubianlösung gesetzt und diese an einem warmen Orte stehen gelassen, bis sich fauliger Geruch zu zeigen begann. Dann wurde filtrirt und das Filtrat zur Trockne verdampft, der Rückstand mit siedendem Alkohol behandelt, wobei ein Theil als brauner Flocken zurückblieb, ein anderer mit gelber Farbe sich löste. Letzterer bestand aus Rubian, scheinbar ohne Zucker. Der Rückstand auf dem Filter enthielt Verantin und Rubiretin. Die Wirkung jenes Ferments ähnelt also der des Krappferments, wenn dieses durch irgend eine antiseptische Substanz verzögert wird und beweist, wie oben bemerkt, dass, je langsamer das Rubian zersetzt wird, um so mehr Rubiretin und Verantin sich bilden.

Alle angeführten Versuche beweisen, dass das Krappferment ein eigenthümliches ist und durch kein anderes als etwa durch Emulsin ersetzt werden kann. Ich schlage daher für dasselbe den Namen *Erythrozym* (von ἐρυθρός roth und ζύμη Ferment) vor, und will nun eine kurze Beschreibung seiner Eigenschaften und Zusammensetzung geben.

Bereitet man es in der früher beschriebenen Art durch Fällung mit Alkohol, so ist das Erythrozym eine chocoladenfarbige körnige Masse. Trocken bildet es harte Klumpen, meistens

schwarz und schwer zu pulvern. Auf Platinblech erhitzt verbreitet es den Geruch brennenden Torfs oder Horns, brennt ohne viel Flamme und lässt einen beträchtlichen Rückstand, der weiter erhitzt bald zu einer grauen Asche — fast ganz aus kohlensaurem Kalk bestehend — verbrennt. Wird Erythrozym feucht mit Wasser übergossen, so bildet sich eine schlammige rothbraune Flüssigkeit, in der es nur suspendirt ist, denn das klare Filtrat davon wirkt nicht auf Rubianlösung. Ist das Ferment also einmal durch Alkohol gefällt, so löst es sich nicht mehr in Wasser. Die vom Wasser aus ihm gelöste Substanz scheint Pektinsäure oder eine ähnliche Verbindung zu sein. Wird das Wasser, worin Erythrozym sich befindet, gekocht, so findet eine Art Coagulation statt und es scheidet sich in schmutzig-rothen Flocken aus, während die Flüssigkeit roth sich färbt. Dasselbe bewirken Alkohol und Salze. Erythrozym ist eine Verbindung von Kalkerde mit einer organischen Substanz, denn Säuren färben es gelbbraun und ziehen Kalk aus. Die rückständigen gelbbraunen Flocken bilden, auch wenn alle Säure weggewaschen ist, mit Wasser keinen Schleim wieder wie es die ursprüngliche Substanz thut und auch Kalkwasser, obwohl es die Chocoladenfarbe wieder herstellt, bringt doch die charakteristische Suspensionsfähigkeit in Wasser nicht wieder. Die braune Substanz, in welche Erythrozym durch Säuren umgewandelt wird, löst sich in kaustischen Alkalien zu einer blass purpurfarbenen trüben Flüssigkeit, welche beim Kochen Ammoniak entwickelt. Die ammoniakalische Lösung giebt mit den meisten Salzen der Erden und Metalloxyde rothbraune flockige Niederschläge. Mit Salpetersäure gekocht zersetzt es sich unter Entwicklung salpetriger Säure und Bildung eines weissen flockigen Körpers. Concentrirte Schwefelsäure verkohlt es beim Erwärmen.

Bleibt Erythrozym mit Wasser gemischt längere Zeit warm gestellt, so beginnt es sich unter Gasentwicklung zu zersetzen und es ist ein eigenthümlicher unangenehmer, aber nicht fauliger Geruch bemerkbar. Dabei verliert es seine schleimige Beschaffenheit, wird roth, flockig und verliert von seinem Gährungsvermögen gegen Rubian bedeutend. Im Beginn seiner Zersetzung, wenn es anscheinend noch keine Veränderung erlitt, ist seine gährende Kraft höchst energisch, in der zweiten Periode erlangt es namentlich die Fähigkeit, Zucker zu zersetzen. Dabei entsteht

eine Säure, aber ich weiss nicht, welche. Die vom zersetzten Erythrozym abfiltrirte Flüssigkeit ist klar und ganz neutral.

Das zur Analyse verwendete Erythrozym habe ich aus warm bereitetem Krappauszug durch Alkohol gefällt, wiederholt mit letzterem ausgekocht bis zur Entfernung alles Löslichen, dann mit kaltem Wasser so lange ausgewaschen, bis das Ablaufende nicht mehr durch Bleizucker gefällt wurde, und endlich schnell im Wasserbad getrocknet. Der constante Kalkgehalt verräth, dass ich es mit einer bestimmten Verbindung zu thun hatte. Die Analyse ergab in 100 Th. die Zusammensetzung:

				Berechn.	Atome.
C	40,93	41,20		40,48	56
H	4,22	4,68		4,09	34
N	3,26	—	(als Platinsalmiak best.)	3,37	2
O	37,90	—		38,57	40
$\dot{Ca}$	13,69	13,48		13,49	4

entsprechend der Formel $C_{56}H_{34}N_2O_{40} + 4\dot{Ca}$, wie nebenstehende Berechnung zeigt.

Ist dies die wahre Zusammensetzung, so steht das Erythrozym in interessanter Beziehung zum Rubian, denn wenn zu 1 At. Rubian 2 At. Salpetersäure addirt werden, so erhält man die organische Substanz, die im Erythrozym mit Kalk verbunden ist $C_{56}H_{34}O_{30} + 2\overset{\because\,\because}{N} = C_{56}H_{34}N_2O_{40}$.

Das Erythrozym, welches zur Zersetzung einer Menge Rubians angewendet und dann nach einander mit kaltem Wasser und siedendem Alkohol behandelt war, bis alle Zersetzungsprodukte entfernt waren, hatte folgende Zusammensetzung:

			Berechn.	Atome.
C	44,99		44,82	52
H	4,62		4,59	32
N	4,14	(als Platinsalmiak best.)	4,02	2
O	34,95		34,51	30
$\dot{Ca}$	11,30		12,06	3

Hieraus ergiebt sich leicht die Zersetzung, die es während des Gährungsprocesses erleidet, denn $C_{56}H_{34}N_2O_{40} + 4\dot{Ca} = C_{52}H_{32}N_2O_{30}\dot{Ca}_3 + 2\dot{H} + 4\ddot{C} + \dot{Ca}$.

Um die mit Kalk verbundene Substanz wo möglich zu isoliren, versetzte ich warm bereitetes Krappextract mit Weinsäure.

Den braunen Niederschlag wusch ich mit Wasser von Säure frei, zog ihn mit siedendem Alkohol völlig aus. wusch ihn dann mit kaltem Wasser, um Pektinsäure auszulaugen, und trocknete ihn endlich. Er hatte folgende Zusammensetzung:

		Berechnet	nach Atomen.
C	47,68	48,00	52
H	5,07	4,61	30
N	—	4,30	2
O	—	34,48	28
$\dot{C}a$	8,32	8,61	2

Der Stickstoff ist nicht bestimmt, weil ich vermuthete, dass an diesem Element kein Verlust eingetreten sei. Es folgt aus der Analyse, wenn man ihr Beweiskraft beimisst, dass Zersetzung der Substanz und Wasserverlust eingetreten sei, wahrscheinlich während des Reinigens, und dass der Kalk nicht ganz weggenommen ist.

Endlich untersuchte ich noch eine Probe, die auf die gewöhnliche Weise mit Alkohol bereitet, dann mit Wasser angestellt war, bis Gasentwicklung eintrat und der Geruch der Zersetzung bemerklich war, und schliesslich mit Alkohol ausgekocht und getrocknet war. 100 Th. bestanden aus:

			Berechnet.
C	45,65		46,60
H	4,22		4,25
N	3,22	(als Platinsalmiak best.)	3,13
O	33,40		33,48
$\dot{C}a$	13,51		12,54

Die einzige damit übereinstimmende Formel ist $C_{52}H_{28\frac{1}{2}}N_{1\frac{1}{2}}O_{28} + 3\dot{C}a$, die zugleich Beziehungen zu der vorigen Formel hat. Demnach hat Erythrozym Ammoniak, Kohlensäure und Wasser verloren. $2C_{56}H_{34}N_2O_{40} = C_{104}H_{57}N_3O_{56} + 8\ddot{C} + 8\dot{H} + NH_3$.

Ich will diese Mittheilungen mit einigen Bemerkungen über die oft ventilirte Frage über die Existenz oder Nichtexistenz von mehr als einem Farbstoff in der Krappwurzel beschliessen.

Robiquet, der Entdecker des Alizarins, schrieb die färbende Eigenschaft des Krapps theils dem Alizarin, theils einem

andern Stoff, dem Purpurin, zu. Gaultier de Claubry und Persoz nahmen ebenfalls zwei Farbstoffe an. Runge beschrieb drei Substanzen, die nach ihm alle eine Rolle als Farbstoff in der Krappfärberei spielen. Schiel, Debus, Wolff und Strecker behaupten die Existenz zweier Farbstoffe. Ich habe nach vielen Versuchen, die ich mit der primitiven Substanz, aus der alle rothen oder gelben Farbstoffe des Krapps abgeleitet sind, angestellt, nachdem ich diese Substanz der Einwirkung aller Reagentien unterworfen, mit denen Krapp gewöhnlich in Berührung kommt, meine frühere Ansicht bestätigt gefunden, dass nur Alizarin der Farbstoff im Krapp ist. Ich werde dies noch durch einige weitere Versuche erläutern, um zugleich darzuthun, dass Wolff und Strecker wie ihre Vorgänger irre geführt sind. —

Der zweite Farbstoff, der neben Alizarin vorhanden sein soll, hat zu verschiedenen Zeiten die Namen Purpurin, Krapppurpur und Oxylizarinsäure erhalten, und soll die Eigenschaft besitzen, in siedender Alaunlösung leicht mit rother Farbe löslich zu sein. Wolff und Strecker nennen diese Substanz ein Gährungsprodukt und bereiten sie, indem sie Krapp mit Wasser und Hefe ausgähren lassen, worauf sie den Rückstand auswaschen und dann mit Alaunlösung auskochen. Beim Erkalten scheiden sich aus der hellrothen Flüssigkeit rothe Flocken aus, die eben so wie die durch Schwefelsäure aus der Flüssigkeit gefällten orangefarbigen Flocken nur aus Purpurin ohne Spur von Alizarin bestehen sollen. Sie reinigen durch Krystallisation aus Alkohol. Nun habe ich aber oben gezeigt, dass die Gährung des Krapps, d. h. eigentlich die des Rubians, durch eine eigenthümliche Substanz, das Erythrozym, eingeleitet wird, dass die Wirkung dieses Körpers sehr schnell und ohne Gasentwicklung eintritt und längst beendet ist, ehe Aufbrausen oder saure Reaction bemerkbar wird, dass ferner die Produkte dieser Zersetzung dieselben sind, als wenn Alkalien oder Säuren angewendet werden, dass auch dabei Alizarin ungefähr in derselben Menge entsteht und dass endlich Hefe das Rubian gar nicht zersetzt. Wenn also das Purpurin Strecker's und Wolff's sich nicht als solches unter den Gährungsprodukten des Rubians findet, so muss es ein Gemisch von zwei oder mehren jener Produkte sein. In der That habe ich früher gezeigt, dass, obwohl Alizarin und Verantin jedes für

sich völlig unlöslich in siedender Alaunlösung sind, sie sich doch mit der charakteristischen Farbe des Purpurins lösen, wenn beide zugleich da sind.

Dieser Versuch gelingt am besten, wenn das Verantin ganz rein und Alizarin in grossem Ueberschuss genommen wird.

Zu diesem synthetischen Beweis lassen sich aber auch analytische fügen. Zuerst will ich darthun, dass das nach Wolff und Strecker bereitete Purpurin eine veränderliche Zusammensetzung hat, dass sich aber dieses Schwanken leicht durch die Annahme eines Gemisches aus Alizarin und Verantin in verschiedenen Proportionen erklären lässt; ferner, dass das Purpurin durch Behandlung mit Salpetersäure unverändertes Verantin und eine Säure giebt, die identisch mit der aus Alizarin durch Salpetersäure erzeugten ist.

Zu Ende des Trennungsverfahrens der Gährungsprodukte des Rubians erhielt ich eine alkoholische Flüssigkeit, aus welcher sich das Verantin abgesetzt hatte, die aber noch eine wegen ihrer Löslichkeit in Alaun von vielen Chemikern Purpurin genannte Substanz enthielt. Diese wurde durch Wasser als braungelbe Masse gefällt, mit Alaunlösung gekocht, heiss filtrirt und setzte sich beim Erkalten in rothen Flocken ab. Aber nach mehrmaligem Behandeln mit Alaunlösung blieb etwas ungelöst. Die aus Alaunlösung abgesetzten Flocken bildeten gewaschen und getrocknet ein dunkelrothbraunes Pulver, fast ganz in Alkohol löslich. Die alkoholische Lösung hinterliess beim Verdampfen eine hellrothe Masse, worin nichts Krystallinisches zu entdecken war. Die Analyse gab für sie folgende Zusammensetzung, nach Abzug von 3,84 p. C. Thonerde corrigirt, in 100 Th.:

C	66,13
H	4,31
O	29,56

Das stimmt nahezu mit der von Debus für Oxylizarinsäure gegebenen Zusammensetzung. Die Formel $C_{56}H_{20}O_{19}$ d. h. $C_{14}H_5O_4 + 3.C_{14}H_5O_5$ verlangt in 100 Th.:

C	66,14
H	3,93
O	29,93

Ein bei anderer Gelegenheit erhaltenes Material, dem letztern ähnlich, wurde eben so mit kochender Alaunlösung behandelt und

das Ausgeschiedene analysirt. Es war etwas heller von Farbe und schied sich aus Alkohol in Krystallen wie Alizarin aus, gemischt mit einer rothen krystallinischen Masse, ähnlich dem unreinen Alizarin. Diese lieferte nach Abzug von 1,56 p. C. Thonerde die corrigirte Zusammensetzung in 100 Th.:

C	68,36
H	3,92
O	27,72

Die Formel $C_{56}H_{20}O_{17}$ d. h. $3.C_{14}H_5O_4 + C_{14}H_5O_5$ verlangt in 100 Th.:

C	68,29
H	4,06
O	27,65

Diese beiden auf dieselbe Weise dargestellten Substanzen, die nach Wolff und Strecker für Purpurin gelten, sind also die eine aus 1 At. Alizarin und 3 At. Verantin, die andere aus 3 At. Alizarin und 1 At. Verantin zusammengesetzt.

Ein weiterer Beweis dafür, dass Purpurin keine einfache Substanz ist, wird durch die Untersuchung der Flüssigkeit geliefert, woraus jene Körper sich abgesetzt hatten. Ich setzte nämlich nach Ausscheidung des letzten Antheils zum Filtrat Salzsäure und kochte. Der dabei ausgeschiedene gelbe Niederschlag wurde abfiltrirt und ausgewaschen. Etwas davon wurde in Alkohol gelöst und dieser hinterliess beim Verdunsten Krystalle von anscheinend reinem Alizarin, was auch die Analyse bestätigte, denn 100 Theile enthielten:

		Alizarin.
C	68,92	69,42
H	4,55	4,13
O	26,53	26,45

Nun bereitete ich sogenanntes Purpurin aus Garancin, indem dieses mit Alaunlösung gekocht und die Lösung heiss filtrirt wurde. Beim Abkühlen bildete sich ein reichlicher Niederschlag, der wieder in frischer Alaunlösung gelöst wurde. Der dabei gebildete unbedeutende Absatz wurde entfernt und die Lösung mit Salzsäure gefällt. Der Niederschlag war gelb und bestand aus reinem Verantin, denn er enthielt in 100 Th.:

		Verantin.
C	64,83	65,11
H	4,22	3,87
O	30,95	31,02

Man kann also auch das Purpurin nicht einmal eine Verbindung von Alizarin mit Verantin nennen, denn bald besteht es aus einem allein, bald aus dem andern, bald aus wechselnden Mengen beider.

Nun behandelte ich etwas auf die zuletzt angegebene Weise dargestelltes Purpurin mit verdünnter kochender Salpetersäure, wobei sich salpetrige Säure entwickelte und das Volum der Substanz sehr vermindert und heller gefärbt wurde. Nach vollendeter Einwirkung und Erkalten wurde Wasser zugesetzt, die ausgeschiedenen gelben Flocken abfiltrirt, ausgewaschen und getrocknet. Sie sahen braungelb aus wie reines Verantin, was auch die Analyse, abgerechnet einen kleinen Wasserstoffmangel, bestätigte, denn 100 Th. bestanden aus:

C	64,72
H	3,60
O	31,68

Das saure Filtrat wurde zur Trockne gedampft und gab gelbe Krystalle, die gewaschen, in heissem Wasser gelöst mit Thierkohle entfärbt, sich farblos wieder ausschieden. Sie hatten Ansehen und Zusammensetzung von Laurent's Naphtalinsäure, denn 100 Th. enthielten:

		Naphtalinsäure.
C	57,46	57,38
H	3,76	3,61
O	38,78	38,56

Wolff und Strecker erwähnen, dass Purpurin mit Salpetersäure jene Säure liefert, aber das Verantin, welches nach beendigter Einwirkung der Salpetersäure unzersetzt gefunden wird, scheint ihrer Beobachtung entgangen zu sein.

Daraus schliesse ich, dass Purpurin, Krapp-Purpur und verschiedene ähnliche vom Krapp abgeleitete Stoffe ihre färbende Kraft nur beigemengtem Alizarin verdanken und stets mehr oder weniger unreines Alizarin sind.

LII.

Einige neue basische Produkte von der Zersetzung der Pflanzenalkaloide.

Von

H. How.

(Quart. Journ. VI, 2. Jul. 1853, p. 125.)

Die Untersuchungen des Verf. erstreckten sich hauptsächlich auf die Einwirkung, welche die Haloidverbindungen der Alkoholradicale auf vegetabilische Basen äussern.

Die zuerst von Laurent für das Morphin als wahre Formel des reinen Alkaloids gegebene Zusammensetzung ist $C_{34}H_{19}NO_6$, die von Anderson für das Codeïn aufgestellte $C_{36}H_{21}NO_6$, sie unterscheiden sich beide durch den Unterschied von C_2H_2. Wenn sie also den flüchtigen Basen sich analog verhielten, so war zu erwarten, dass Morphin durch Einwirkung des Jodmethyls in Codeïn oder wenigstens in eine ihm isomere Verbindung übergehen würde. Da dem Verf. leichter Jodäthyl zur Verfügung stand, so machte er zuerst mit diesem Versuche.

Jodäthyl und Morphin. Als fein pulverisirtes Morphium mit absolutem Alkohol übergossen und mit etwas Jodäthyl versetzt in einer fest verschlossenen Röhre in siedendem Wasser 6 Stunden lang erhalten war, so hatte sich ein weisses krystallinisches Produkt ausgeschieden, welches aus siedendem Wasser (worin Morphin sehr schwer löslich ist) umkrystallisirt in feinen weissen Nadeln sich absetzte. Diese gaben bei der Analyse folgende Zusammensetzung:

		Berechnet.	
C	51,45	51,71	
H	5,74	5,44	Nach der Formel
N		3,17	$C_{38}H_{24}NO_6J$.
O		10,87	
J	28,59	28,81	

das würde sein $= C_{34}\genfrac{}{}{0pt}{}{H_{18}}{C_4H_5}NO_6 + HJ =$ jodwasserstoffsaures *Aethylmorphin.*

Das ganze Morphin ging bei dem Versuch in die Verbindung über und es bildete sich kein Nebenprodukt weiter. Im lufttrocknen Zustande enthält die Verbindung 1 At. Wasser, welches sie bei 100° C. verliert. Sie ist schwer in absolutem Alkohol, leichter in rectificirtem Weingeist löslich, am leichtesten in heissem Wasser.

Um die Basis zu isoliren, wurde die jodwasserstoffsaure Verbindung mit Silberoxyd behandelt, wobei man eine sehr ätzende Flüssigkeit von rothbrauner Farbe erhielt. Dieselbe lieferte bei Concentration keine Krystalle, beim Abdampfen zur Trockne einen halbdurchsichtigen, festen, sehr dunkel gefärbten Rückstand, der in 90 procentigem Alkohol schwer löslich ist und aus siedender Lösung als mikroskopisch-krystallinisches Pulver, löslich in Salzsäure unter leichtem Aufbrausen, sich absetzt. Die salzsaure gelblich gefärbte Lösung giebt mit Platinchlorid einen schweren gelben Niederschlag. Die Basis löste sich leicht und völlig in Wasser und gab folgende Reactionen: mit zweifach chromsaurem Kali einen schweren gelben, in Salzsäure löslichen Niederschlag; diese Lösung färbt sich durch Wärme grün; mit Kupfervitriol einen grünen, mit Bleizucker einen weissen, mit salpetersaurem Silberoxyd einen schwarzen Niederschlag. Letzterer gab beim Erhitzen einen metallischen Spiegel und war nicht ganz in Ammoniak löslich. Aus Salmiak trieb die Basis Ammoniak aus und Eisenchlorid reducirte sie theilweis zu Eisenchlorür.

Wegen der leichten Veränderlichkeit waren die Resultate einer Analyse jenes Körpers nicht viel versprechend, indess machte sie der Verf. und erhielt in 100 Th.:

		Berechnet nach $C_{38}H_{23}NO_6$.
C	68,38	72,84
H	6,88	7,34

Wahrscheinlich hatte die Base durch Berührung mit Silberoxyd schon eine theilweise Oxydation erlitten.

Jodmethyl und Morphin. Als Jodmethyl und Morphin auf dieselbe Art wie im vorigen Versuch mit Jodäthyl behandelt wurden, schied sich schon nach $^1/_2$ Stunde ein schweres weisses krystallinisches Pulver aus, welches sich vollkommen leicht in heissem Wasser löste und daraus beim Erkalten in kleinen, glänzenden,

farblosen, vierseitigen Nadeln von starkem Lichtbrechungsvermögen sich aussonderte. Die Analyse gab in 100 Th.:

		Berechnet nach der Formel	
C	50,47	50,57	$C_{26}H_{22}NO_6J$.
H	5,36	5,15	
N		3,27	
O		11,26	
J	29,66	29,75	

Das Salz verliert bei 100° C. 2 At. Wasser und ist demnach jodwasserstoffsaures *Methylmorphin* $C_{34}\genfrac{}{}{0pt}{}{H_{18}}{C_2H_3}NO_6 + HJ + 2\dot{H}$. Dies ist aber auch genau die Zusammensetzung des jodwasserstoffsauren Codeïns, bei 100° getrocknet. Indessen sind beide nur isomer, denn nichts kann sich unähnlicher sein als Codeïn und die durch Silberoxyd abgeschiedene Basis des jodwasserstoffsauren Salzes. Sie gleicht dem Aethylmorphin in allen Eigenschaften so sehr, dass Beschreibung derselben unnütz ist.

Wird die neue Base mit Alkohol und Methyljodid von neuem behandelt, so beginnt die Einwirkung schon in der Kälte, es scheiden sich hellbraune Flocken ab und die Flüssigkeit reagirt auf Jodwasserstoff. Setzt man die Einwirkung in verschlossenen Gefässen bei 100° fort, so sondert sich eine harzige Materie aus und die überstehende klare Flüssigkeit liefert beim Verdunsten eine schwarze amorphe Masse. Es geht hierbei eine complicirte Zersetzung vor sich, die noch weiterer Untersuchung bedarf.

Amylchlorid und Morphin. Unter denselben Umständen wie in den beiden bisher angeführten Fällen erhält man auch aus Amylchlorid und Morphin ein krystallinisches Produkt, aber erst nach 5 Tagen. Dasselbe besteht, aus Wasser umkrystallisirt, aus Büscheln vierseitiger matter Prismen, die folgendermassen zusammengesetzt sind:

	Berechnet.	Gefunden.		Formel.
C	63,45	—		$C_{24}H_{20}NO_6Cl$
H	6,22	—		
N	4,35	—		
O	14,94	—		
Cl	11,04	10,83	10,92	

Es war also nichts als chlorwasserstoffsaures Morphin und die Zersetzung war so geschehen, dass Amylchlorid sich mit Wasser in Fuselöl und Chlorwasserstoffsäure zerlegt hatte. Ob dies eine Eigenschaft des Amylchlorids überhaupt sei oder nur durch die Gegenwart des Morphins jene Zersetzung veranlasst war, ist unentschieden. Der Verfasser beabsichtigt, vollkommen trocknes Morphin von neuem der Einwirkung des Chloramyls und absoluten Alkohols zu unterwerfen.

Jodäthyl und Codeïn. Auf die mehrfach erwähnte Art wurden auch Jodäthyl und Codeïn behandelt. Man erhielt in 2 Stunden ein sehr krystallinisches farbloses Produkt, welches in Wasser äusserst leicht löslich ist und im Vacuum als Büschel seidenglänzender weisser Nadeln sich ausscheidet, die in 100 Th. aus

		Berechn.	Atome.
C	52,59	52,73	40
H	5,87	5,71	26
N		3,07	1
O		10,57	6
J	27,91	27,92	1

bestehen, also $C_{40}H_{25}NO_6 + HJ = C_{36}{}^{H_{20}}_{C_4H_5}NO_6 + HJ$, d. h. jodwasserstoffsaures *Aethylcodeïn* sind.

Durch Alkalien wird die Verbindung im Sieden zersetzt, aber es scheidet sich kein festes Produkt aus, sondern eine ölige, in Wasser lösliche Substanz, wahrscheinlich ein anderweitiges Zersetzungsprodukt, nicht Aethylcodeïn. Die Abscheidung der Basis gelang aber durch Silberoxyd, und beim Verdampfen der Lösung bei 100° wurde ein schwarzer Rückstand erhalten, der in Salzsäure unter Aufbrausen gelöst wird. Die salzsaure Lösung giebt mit Platinchlorid einen gelben, anfangs amorphen, dann krystallinischen Niederschlag, der 17,93 p. C. Platin enthält, welches der Formel $C_{40}H_{25}NO_6HCl + PtCl_2 + \dot{H}$ entspricht, denn diese verlangt 18,20 p. C. Platin. Beim Kochen mit Wasser wird dies Doppelsalz anscheinend zersetzt.

Ein Versuch, durch weitere Einwirkung des Aethylcodeïns auf Jodäthyl noch 1 At. Wasserstoff mehr zu verdrängen und durch Aethyl zu ersetzen, gab kein befriedigendes Resultat. Es fand zwar Einwirkung statt, aber wahrscheinlich zugleich eine tiefer eingreifende Zersetzung.

Jodmethyl wirkt ebenfalls schnell auf Codeïn ein und das Produkt ist ohne Zweifel dem durch Jodäthyl erhaltenen ähnlich.

Die durch Silberoxyd dargestellten Basen gleichen augenscheinlich am meisten den Hoffmann'schen Tetrabasen. Sie absorbiren schnell Kohlensäure und darin entfernen sie sich von der Aehnlichkeit mit den Alkaloiden, aus denen sie abgeleitet sind.

Nach Hoffmann's Bezeichnungsweise gehören jene Basen zu den Nitrilbasen.

Die Thatsache, dass durch Einwirkung des Jodmethyls auf Morphin ein Salz sich bildet, welches nur isomer aber nicht identisch mit Jodwasserstoff-Codeïn ist, lässt den Vf. wenig Hoffnung schöpfen für die Darstellung der natürlichen Alkaloide auf diesem Wege.

LIII.

Ueber das feste Destillationsprodukt der Stearinsäure mit Kalkerde.

Von

Th. H. Rowney.

(Quart. Journ. Vol. VI. p. 97. Jul. 1853.)

Diese Substanz ist mit abweichenden Resultaten von Bussy einerseits und Redtenbacher und Varrentrap andererseits untersucht worden. Ersterer erhielt für das Stearon die Formel $C_{68}H_{67}O$, Redtenbacher $C_{45}H_{45}O$ ($= C_{33}H_{33}O + C_{12}H_{12}$); für Margaron stimmen Redtenbacher und Varrentrap überein mit $C_{33}H_{33}O$, während Bussy $C_{34}H_{33}O$ annimmt. Die Resultate der Analysen des Vf. weichen aber von allen bisherigen ab, jedoch nur scheinbar, wie sich am Ende ergeben wird.

Um die Verbindung zu erhalten, destillirte er Stearinsäure (Produkt aus einer Stearinfabrik) mit dem halben Gewicht kaustischer Kalkerde in einem eisernen Gefäss bei schnellem Feuer aus dem Sandbade. Das flüssige Destillat setzte beim Erkalten reichlich Krystalle ab, die durch Schmelzen und mehrmalige Behandlung der geschmolzenen Masse mit etwas Aether gereinigt

und dann zwei- bis dreimal aus siedendem Aether umkrystallisirt wurden.

In reinem Zustand bildet der Körper schöne weisse tafelförmige Krystalle, die in siedendem Alkohol und sehr leicht in Aether sich lösen, bei 76° C. schmelzen und dann erst bei 72° C. krystallinisch erstarren. Er lässt sich kalt zerreiben und wird dabei sehr elektrisch. Mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt zersetzt er sich unter Schwärzung und Entwickelung von schwefliger Säure. Salpetersäure wirkt nicht auf denselben ein, selbst im Kochen nicht; beim Erhitzen mit einem Gemisch aus Schwefel- und Salpetersäure bildet sich ein flüchtiges Oel.

Die geschmolzene Substanz, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, gab folgende Zusammensetzung in 100 Th.:

	1.	2.	3.	4.	Mittel.	Berechn. nach $C_{33}H_{33}O$.
C	—	82,51	81,89	81,97	82,12	82,84
H	13,85	—	13,66	13,72	13,74	13,80
O	—	—	—	—	4,14	3,36

Die Formel $C_{33}H_{33}O$ stimmt nicht sehr gut mit den Analysen überein, aber besser stimmt die Formel $C_{27}H_{27}O$ oder $C_{28}H_{28}O$, denn diese erfordern:

	$C_{27}H_{27}O$.	$C_{28}H_{28}O$.
C	82,23	82,35
H	13,70	13,72
O	4,07	3,93

An und für sich lässt sich nicht mit Sicherheit für die eine oder andere entscheiden und der Vf. suchte daher ein Substitutionsprodukt darzustellen. Dieses führte ihn auf $C_{28}H_{28}O$ oder $C_{56}H_{56}O_2$.

Wenn Brom auf die geschmolzene Substanz gegossen wird, so entwickelt sich sogleich Bromwasserstoff und eine rothe ölartige Flüssigkeit bleibt auf dem Boden der Flasche. Unter Wasser geschüttelt erstarrt dieselbe krystallinisch und wenn man mit verdünntem Ammoniak und dann mit kaltem Alkohol auswäscht, so erhält man aus der Auflösung in kaltem Aether bei freiwilligem Verdunsten federartige Krystalle, die drei bis vier Mal umkrystallisirt, sehr glänzend werden und unter dem Mikroskop aus federartigen Büscheln viereckiger Tafeln bestehen, deren Schmelzpunkt zwischen 43° — 45° C. liegt.

Die Analyse der im luftleeren Raum über Schwefelsäure getrockneten Verbindung gab in 100 Th. folgende Zusammensetzung:

	1.	2.	3.	Mittel.
C	59,77	59,95	—	59,86
H	9,78	9,75	—	9,76
Br	—	—	27,93	27,93

Diese Zahlen stimmen am besten mit der Formel $C_{28} \frac{H_{27}}{Br} O$, welche verlangt:

C	28	59,70
H	27	9,58
Br	1	27,85

obwohl das angegebene wahrscheinlich nicht das wirkliche Atomgewicht ist.

Vergleicht man nun die Resultate der Analysen des Vf. mit denen von Bussy, Redtenbacher und Varrentrap, wenn die der letztern mit dem später berichtigten Atomgewicht des Kohlenstoffs umgerechnet werden, so ergiebt sich keine wesentliche Abweichung und alle genannten Experimentatoren haben augenscheinlich mit derselben Substanz zu thun gehabt. Folgende Uebersicht der analytischen Ergebnisse zeigt dies.

	Bussy.	Redtenbacher.	Varrentrap.	Rowney.	Berechn. nach $C_{28}H_{28}O$.
C	82,20	82,39	82,00	82,12	82,35
H	13,51	13,86	13,78	13,74	13,72
O	4,29	3,75	4,22	4,14	3,93

Der Schmelzpunkt wurde gefunden von Bussy = 77° C., Redtenbacher = 77° C., Varrentrap = 76° C., Rowney = 76° C.

Die Formel Redtenbacher's für das Destillationsprodukt der Stearinsäure, $C_{45}H_{45}O$, stimmt, corrigirt, auch mit $C_{33}H_{33}O$ überein. Die von Bussy aus der Stearinsäure erhaltene Verbindung muss aber als zweifelhaft betrachtet werden, da sie mit keiner wahrscheinlichen Formel stimmt.

Es erhellt also, dass Stearin- und Margarinsäure, mit Kalk destillirt, dieselbe Substanz liefern, die sich auch bei Destillation der Säure für sich oder ihrer Salze mit Alkalien oder alkalischen Erden bildet.

Da der Name Stearon oder Margaron für diese noch nicht hinlänglich genug erforschte Substanz dem Vf. nicht passend erschien, so hat er dafür den Namen *Steuren* vorgeschlagen. Er hält auch wegen des nahe übereinstimmenden Schmelzpunkts dafür, dass Delffs's und Overbeck's Myriston nicht $C_{50}H_{50}O_2$ sondern $C_{56}H_{56}O_2$ d. h. $2.C_{28}H_{28}O$ = Stearen sei, ohne jedoch seine Ansicht durch etwas Anderes unterstützen zu können, als durch den für die aufgestellte Formel zu hohen Wasserstoffgehalt in den Analysen jener Chemiker.

LIV.

Verbindungen des Sulfäthyls und Sulfmethyls mit gewissen metallischen Chlorüren.

A. Loir hat (*Compt. rend. XXXVI, 1095*) folgende Verbindungen des Sulfäthyls mit metallischen Chlorüren dargestellt und beschrieben.

Sulfäthyl und *Quecksilberchlorid* (C_4H_5S, HgCl). Setzt man zu einer wässrigen Lösung von Quecksilberchlorid einige Tropfen Sulfäthyl, oder ihre alkoholische oder ätherische Lösungen, oder auch Wasser, mit welchem man es gewaschen hat, so zersetzt es sich beim Umschütteln in eine Menge krystallinischer feiner verwebter Nadeln. Wenn die Menge des Aethers zu gross ist, bildet sich auf dem Boden des Gefässes ein weisser klebriger Absatz, welcher sich in Berührung mit neuer Lösung von Sublimat in Nadeln verwandelt.

Diese Nadeln wurden abfiltrirt, mit kaltem Wasser und Alkohol gewaschen und zwischen Fliesspapier getrocknet. In kochendem Alkohol gelöst geben sie nach dem Erkalten schöne lange und dünne Krystallnadeln.

Die erhaltene Verbindung, welche farblos ist, bricht das Licht stark; sie besitzt einen sehr unangenehmen Geruch und ist schwerer als Wasser. Sie ist bei 90° vollständig geschmolzen und bildet dann eine farblose durchsichtige Flüssigkeit, welche sich nach dem Erkalten in sternförmig gruppirte Nadeln

verwandelt. In einer Glasröhre über der Lampe erhitzt zersetzt sie sich, indem sich ein bedeutender Rückstand von Kohle, metallisches Quecksilber, weisse, dicke und stinkende Dämpfe bilden. Werden diese Dämpfe einem brennenden Körper genähert, so brennen sie mit grüner Flamme, es bilden sich dann schweflige Säure und Salzsäure. An der Luft verliert die Verbindung Sulfäthyl, die Krystalle werden an der Oberfläche undurchsichtig; von einer ähnlichen theilweisen Zersetzung rührt der Geruch her, welchen die Verbindung zeigt. Durch langsames Verdampfen von Lösungen in Aether und Holzgeist erhielt ich schöne Krystalle, welche dem schiefen Prisma mit rhombischer Basis angehören; die Winkel der Seitenflächen unter einander betragen 77° 12′ bis 103° 40′; der Winkel der Basis mit den nebeneinanderliegenden Flächen beträgt 73° 10′. Schwefelwasserstoff zersetzt sie; es bildet sich Schwefelquecksilber. Leitet man über die Krystalle trocknes Schwefelwasserstoffgas, so entwickeln sich reichliche Dämpfe von Salzsäure und es verdichtet sich Sulfäthyl.

Salpetersäure greift sie selbst in der Kälte an; es entwickeln sich röthliche Dämpfe; die hierbei gebildete Flüssigkeit enthält keine Schwefelsäure. Sie verhält sich also wie Sulfäthyl gegen Salpetersäure.

Siedende Schwefelsäure zersetzt sie; die Flüssigkeit wird schwarz. Kali und Kalk färben die Krystalle gelb.

Ammoniak giebt mit einer ätherischen Lösung dieses Körpers Chlorquecksilber-Amid.

Die Analyse gab:

		Die Formel $C_4H_5S, HgCl$ fordert:
Hg	55,68	55,36
Cl	19,84	19,67
S	8,43	8,85
C	12,68	13,33
H	3,06	2,79
	99,69	100,00

Sulfäthyl und Platinchlorid $(C_4H_5S)_2, PtCl_2$. Diese Verbindung entsteht unter denselben Umständen, wie die vorhergehende. Sie bildet kleine orangegelbe Nadeln, zeigt ähnliche Eigenschaften und Reactionen. Sie schmilzt bei 108°. In einer Schale erhitzt brennt sie mit grüner sehr russender Flamme und

hinterlässt als Rückstand metallisches Platin. Kalisalze werden durch seine alkoholische Lösung gefällt.

	Resultate der Analysen.	Die Formel $(C_4H_5S)_2, PtCl_2$ fordert:
Pt	37,81	37,95
Cl	26,43	27,38
S	12,74	12,33
C	18,84	18,49
H	4,58	3,85
	100,40	100,00

Ersetzt man in den vorstehenden Versuchen Sulfäthyl durch Sulfmethyl, so erhält man krystallinische Verbindungen von demselben Ansehen, denselben Eigenschaften und Reactionen wie die vorhergehenden. Es wurden nur Quecksilber und Platin bestimmt und erhalten Hg 61,09 p. C., Pt 42,74 p. C. Die beiden Formeln, welche den vorstehenden entsprechen, verlangen 60,24 Hg und 42,64 Pt.

LV.

Ueber einige Verbindungen des Kupfers mit Cyan.

Von

Amédée Dufau.

(*Compt. rend. XXXVI*, 1099.)

Der Verf. hat bei Versuchen, das Kupfercyanür darzustellen, welche übrigens ganz ohne Erfolg geblieben sind, folgende Verbindungen erhalten.

Kupfercyanürcyanid. Um diese Verbindung darzustellen, giesst man in eine ziemlich verdünnte Lösung eines Kupfersalzes eine gleichfalls verdünnte Lösung von Cyankalium oder Cyanwasserstoff, indem man eine hinreichend grosse Menge Kupfersalz unzersetzt lässt. Oder man leitet Cyanwasserstoff in Kupferoxydhydrat, welches in Wasser suspendirt ist. In diesen Reactionen entsteht zuerst ein gelber Niederschlag, welcher rasch ins Grüne übergeht; bekanntlich entwickelt sich dabei viel Cyangas.

Der grüne Niederschlag besitzt ein krystallinisches Ansehen und zeigt eine constante Zusammensetzung.

Die Analyse führt zur Formel:

$$Cu_2Cy, CuCy + HO.$$

Diese Verbindung verliert bei 100° das Wasser, ohne sich zu zersetzen; in höherer Temperatur verwandelt sie sich unter Cyanentwicklung in Kupfercyanür.

Sie löst sich sehr leicht in Cyankalium; die hierdurch erhaltene farblose oder etwas bläulich gefärbte Flüssigkeit verwandelt sich schnell in eine perlmutterglänzende krystallinische Masse von Kalium-Kupfercyanür, welches sich unter Cyangasentwicklung bildet. Kaustisches Kali verwandelt sie in Kupferoxyd und Kalium-Kupfercyanür. Säuren fällen daraus weisses Kupfercyanür, zugleich bildet sich ein Kupfersalz und es entwickelt sich Cyanwasserstoff.

Ammoniak löst sie sehr leicht, indem sich eine blaue Flüssigkeit bildet, welche bei freiwilliger Verdampfung schön grüne Nadeln von zweifach ammoniakalischem Kupfercyanürcyanid absetzt. —

Zweifach Kupfercyanürcyanid. Fällt man aus der Lösung eines Kupfersalzes mit mässig concentrirtem Cyankalium fast die ganze Menge des Kupfers, so erhält man ein amorphes olivengelbes Pulver und es entwickelt sich viel Cyan. Dieses Pulver zeigt constante Zusammensetzung und besitzt nach der Analyse die Formel:

$$2(Cu_2Cy) CuCy, HO.$$

Diese beiden Verbindungen des Kupfercyanürs sind ziemlich unbeständig; sie verwandeln sich unter Verlust von Cyan theils von selbst, theils bei der geringsten Temperaturerhöhung und insbesondere bei Anwesenheit von Cyanwasserstoff in Kupfercyanür. —

Einfach ammoniakalisches Kupfercyanürcyanid. Wendet man zur Fällung des Kupfersalzes Cyanammonium statt Cyankalium an, so entwickelt sich ebenfalls viel Cyan, aber der gebildete bläulich-grüne Niederschlag enthält immer Ammoniak.

Die Analyse führte zur Formel:

$$Cu_2Cy, CuCy, NH_3, HO.$$

Der Körper bildet ein bläulich-grünes, amorphes Pulver, wenig löslich in kaltem Wasser, welches es schwach bläulich färbt; beim Kochen verwandelt sich diese Flüssigkeit unter Ammoniakentwicklung in Kupfercyanür-Ammoniak, welches gelöst bleibt, und Kupfercyanür, welches gefällt wird.

Das in dieser Reaction und einigen ähnlichen Fällen entstandene Kupfercyanür zeigt eine mehr oder weniger dunkelbraune Färbung, welche übrigens die Zusammensetzung nicht verändert. Es gab bei der Analyse dieselben Zahlen, wie weisses Kupfercyanür. —

Das einfach ammoniakalische Kupfercyanürcyanid ist an der Luft unveränderlich; bei 100° verliert es Wasser und Ammoniak; durch stärkere Hitze wird es rasch in Kupfercyanür verwandelt.

Zweifach ammoniakalisches Kupfercyanürcyanid. Die vorige Verbindung löst sich sehr leicht in Ammoniak, indem sich eine blaue Lösung bildet, welche beim freiwilligen Verdampfen schön grüne Nadeln abscheidet. Diese sind Kupfercyanürcyanid verbunden mit 2 Aeq. Ammoniak, nach der Formel:

$$Cu_2Cy, CuCy, 2NH_3.$$

Viel bequemer lässt sich diese Verbindung darstellen, wenn man Cyanwasserstoff in Kupferoxyd leitet, welches in Ammoniak suspendirt ist; das überschüssige Kupferoxyd löst sich anfangs, dann bilden sich in der Lösung kleine, grüne, glänzende Nadeln, deren Menge rasch zunimmt; man unterbricht dann den Versuch; beim Erkalten erhält man eine neue Menge Salz.

Eben so entsteht das Salz, wenn man Kupfercyanür in Ammoniak löst; diese Lösung ist bei Luftabschluss farblos, an der Luft bläut sie sich rasch und scheidet dann grüne Nadeln des vorstehenden Salzes ab.

Das Salz bildet prismatische grüne Nadeln mit metallischem Reflex, ist an der Luft unveränderlich, unlöslich in Wasser und zeigt mit den verschiedenen Reagentien die Reactionen der vorstehenden Salze.

Dreifach ammoniakalisches Kupfercyanürcyanid. Das zweifach ammoniakalische Salz löst sich sehr leicht in heissem

Ammoniak; hält man in dieser Lösung durch einen Strom Ammoniakgas das Ammoniak stets im Ueberschuss, so setzt diese beim Erkalten theils prismatische Nadeln, theils krystallinische Blättchen von blauer Farbe ab; diese sind dreifach ammoniakalisches Kupfercyanürcyanid, nach der Formel:

$$Cu_2Cy, CuCy, 3NH_3.$$

Das Salz verliert an der Luft Ammoniak und wird grün. Kupfercyanürcyanid und einfach Kupfercyanürcyanid-Ammoniak können auch zur Bereitung des Salzes dienen.

Ammonium-Kupfercyanür. Lässt man bei der Bereitung des zweifach ammoniakalischen Salzes durch Cyanwasserstoff und in Ammoniak suspendirtes Kupferoxyd, nachdem sich die grünen Nadeln gebildet haben, die Gasentwicklung fortdauern, so sieht man die Krystalle sich wieder lösen, die Flüssigkeit wird allmählich blass und entfärbt sich bald vollständig. Durch Concentration und langsames Erkalten erhält man farblose prismatische Nadeln von Ammonium-Kupfercyanür.

Die Analyse führte zur Formel:

$$Cu_2Cy, NH_4Cy.$$

Das Salz entspricht somit dem Kalium-Kupfercyanür Cu_2Cy, KCy. Die dem Salze $3(KCy), Cu_2Cy$ entsprechende Ammoniak-Verbindung hat der Verf. nicht erhalten.

Das Ammonium-Kupfercyanür ist wie das entsprechende Kalisalz in Wasser wenig löslich; es zersetzt sich durch langes Sieden mit Wasser. Bei 100° verliert es Cyanammonium, bei wenig höherer Temperatur schon verwandelt es sich rasch in reines Kupfercyanür.

LVI.
Notizen.

1) *Einige neue Methoden zur Darstellung der Nitroprussidverbindungen.*

Seit Playfair's Entdeckung sind keine andern Methoden zur Darstellung jener Verbindungen versucht worden, als die Einwirkung der Salpetersäure oder des Stickstoffoxyds auf Ferrocyanverbindungen. Indessen hat E. W. Davy (Phil. Magaz. VI, No. 36, p. 11, Juli 1853) gefunden, dass dieselben auch durch Einwirkung anderer Reagentien entstehen, wenigstens sind die Produkte Körper, die alle Eigenschaften der Nitroprusside besitzen. Drei Wege sind es, auf denen man diese Körper erhalten kann.

1. Lässt man ein Gemisch von Cyaneisenkalium, chlorsaurem Kali und verdünnter Salzsäure allmählich bei gewöhnlicher Temperatur auf einander wirken, so bildet sich neben andern Produkten mehr oder weniger Nitroprussidkalium, denn es entsteht die bekannte Reaction mit den löslichen Schwefelmetallen. Um es zu erhalten, wurden 1 Gewichtstheil Cyaneisenkalium und 2—3 Th. chlorsaures Kali für sich fein gepulvert und mit $3^1/_2$ Th. Chlorwasserstoffsäure übergossen, die mit ihrem doppeltem Volum Wasser verdünnt war. Behandelt man Cyaneisenblei eben so, so bildet sich das Nitroprussid sehr leicht, wahrscheinlich geschieht es mit allen Basen, die ein leicht lösliches Nitroprussid geben. Es ist zu bemerken, dass Anwendung von Wärme bei der Darstellung jener Verbindungen schädlich wirkt, es geht dabei starke Gasentwicklung vor sich und bildet sich nur sehr wenig des Nitroprussids. Am besten gelingt der Versuch bei gewöhnlicher Temperatur und öfterm Umschütteln während einiger Tage, wobei nur geringe Menge Gas entweicht.

2. Durch die Einwirkung einer wässrigen Lösung von unterchloriger Säure auf Cyaneisenkalium in einer Wärme von 33—43° C. bildet sich sehr schnell das Nitroprussid. Es entsteht auch bei gewöhnlicher Temperatur, aber nur sehr langsam, erst nach einigen Tagen. Behandelt man auf dieselbe Art Was-

serstoffeisencyanür, Cyaneisenblei und Berliner Blau, so bildet sich das Nitroprussid ebenfalls.

3. Setzt man eine wässrige Lösung von Kaliumeisencyanür und chlorsaurem Kali dem Sonnenlicht aus, so wird anfangs die Lösung tiefer gelb, dann braun, etwas alkalisch und entwickelt Spuren Ammoniaks; etwas Eisenoxyd scheidet sich aus und am Ende der Einwirkung ist kein Cyaneisenkalium in der Lösung mehr vorhanden, dagegen Kaliumeisencyanid und etwas Nitroprussidkalium. Bei Abschluss des Lichts bildet sich unter diesen Umständen kein Nitroprussid, obwohl die übrigen Reactionen ziemlich dieselben sind.

Nimmt man statt Kaliumeisencyanürs sogleich das Cyanid (rothes Blutlaugensalz), so geht die Bildung des Nitroprussids viel leichter und schneller vor sich, denn das Cyanür scheint immer erst in Cyanid umgewandelt werden zu müssen, ehe das Nitroprussid entsteht.

Zur Darstellung grösserer Mengen von Nitroprussiden wird man sich jedoch immer der Methode Playfair's bedienen müssen, nämlich Kaliumeisencyanür mit Salpetersäure zu behandeln, denn dieses Verfahren liefert eine reichere Ausbeute und in kürzerer Zeit.

Der Verf. hatte früher (s. dies. Journ. LIX, 360) die Bildung der Nitroprusside als Reagens auf geringe Quantitäten Salpetersäure vorgeschlagen. Dieses Reagens könnte nach den obigen Versuchen unzuverlässig erscheinen. Indessen bemerkt er dagegen, dass die Umstände, unter denen Nitroprusside durch Salpetersäure entstehen, von der Bildung durch chlorsaures Kali und unterchlorige Säure etwas abweichen, indem im erstern Fall das Nitroprussid sogleich bei Anwendung mässiger Wärme sich bildet, in den letztern Fällen nur bei grossem Ueberschuss des chlorsauren Kalis oder der unterchlorigen Säure und da beide sich ausserdem durch sehr charakteristische Eigenschaften auszeichnen, so kann die Quelle des Nitroprussids in solchen Fällen nicht verkannt werden.

---

2) *Eine Unterscheidung der flüchtigen Oele* C_5H_4

von einander glaubt C. G. Williams (Phil. Mag. Vol. V, 4. Ser., No. 35, p. 536) darin gefunden zu haben, dass die einen Schwefelblei in schwefelsaures Bleioxyd umwandeln, die andern nicht, d. h. mit andern Worten, dass einige in dem gewöhnlichen Zustand, wie sie als Handelswaare vorkommen, ozonisirt sind, andere nicht. Die Versuche führt er mit einem Streifen Papier aus, der mit Bleisalzlösung getränkt und dann über eine Flasche mit Schwefelammonium gehalten war, bis er völlig gleichmässig braun ist. Auf diesen Streifen giesst man einen Tropfen des zu untersuchenden Oels und unterstützt das Verdampfen des Oels durch etwas Wärme.

Mit folgenden Oelen ergaben sich folgende Resultate:

Terpenthinöl	entfärbte,
Pfeffermünzöl	„
Lavendelöl	„
Ambraöl (Styraxöl?)	„
Citronenöl	keine Veränderung,
Anisöl	„
Zimmtöl	„

Vorzüglich stark wirkt Terpenthinöl, so dass man eine Beimischung desselben zu 2—4 p. C. im Citronenöl auf der Stelle entdecken kann.

---

3) *Analyse des Hayesin.*

Von Allan Dick.

(Phil. Magaz. Vol. VI, No. 36, Juli 1853, p. 50.)

Dieses Mineral findet sich in den Salpeterlagern Perus in wallnussgrossen Stücken mit eingelagerten seidenglänzenden fasrigen Krystallen; es riecht ähnlich wie Jod, aber doch verschieden davon, giebt mit Stärkekleisterpapier keine Reaction, selbst wenn es 24 Stunden damit in Berührung ist. In Peru ist es bekannt unter dem Namen *Tiza*.

Die Analyse ergab ausser den Hauptbestandtheilen Spuren von Jod, Phosphor- und Salpetersäure. In 100 Th. bestand das Mineral aus:

Kalk	14,32
Natron	8,22
Kali	0,51
Schwefelsäure	1,10
Chlornatrium	2,65
Wasser	27,22
Sand	0,32
Spuren Jod und Phosphorsäure	
	54,54
Borsäure u. Spuren Salpetersäure	45,46 (aus dem Verlust)

Es ist schwer zu sagen, ob die Schwefelsäure mit Kalk oder Natron oder beiden verbunden sei, da Glauberit im Mittelpunkt der krystallinischen runden Massen des Hayesins oft vorkommt. Möglicherweise ist von letzterem ein wenig der untersuchten Probe beigemischt gewesen, daher die Resultate der Analyse von der durch Ulex gefundenen Formel $\dot{N}a$, $\dot{C}a_2$, $\dddot{B}_5$, $\dot{H}_{10}$ etwas abweichen.

---

4) Den zweibasischen Charakter der Schwefelsäure

betreffend hat J. H. Cladstone (*Quart. Journ. of the Chem. Soc. VI, p. 106*) eine Reihe Versuche angestellt, um ein Doppelsalz aus schwefelsaurem Kali und Natron zu gewinnen. Theils schmolz er schwefelsaures Kali mit Chlornatrium oder schwefelsaurem Natron zusammen, theils löste er die schwefelsauren Salze oder auch das Kalisalz mit Natronhydrat oder kohlensaurem Natron auf und liess krystallisiren. In 11 Versuchen erhielt er immer ein Salz in sechsseitigen Prismen, welches durchschnittlich 48 p. C. Schwefelsäure, 46,5 p. C. Kali und 5,5 p. C. Natron enthielt, also eine Verbindung von 6 At. Schwefelsäure, 5 At. Kali und 1 At. Natron $= 5\dot{K}\dddot{S} + \dot{N}a\dddot{S}$.

Dieselben Krystalle hat auch H. Rose bei der Beobachtung der Lichtbildung schon erhalten, aber er zweifelte an ihrer gleichförmigen Zusammensetzung.

---

5) *Ueber das Chromoxyd als Contactsubstanz.*

Ashby hat in dem Chromoxyd eine sehr kräftig zersetzende Substanz gefunden, welche ähnlich, vielleicht besser wie Platinschwamm wirkt (Phil. Mag. VI, Juli 1853, No. 36, p. 77). Er bereitet es auf folgende Art: Chromsäure in sehr feinen Krystallen oder Pulver wird auf ein feines Drahtnetz aufgetragen und dieses auf ein mit Holzgeist oder Alkohol getränktes Löschpapier gelegt. Wenn die Reduction der Chromsäure mit Flamme vor sich gegangen ist, glüht man den Rückstand (das Chromoxyd) über der Spirituslampe, zertheilt ihn in kleinere Stücken und setzt ihn auf dem Drahtnetz über eine kleine flache Schale, in welcher sich der zu oxydirende Stoff befindet. Vor jedem neuen Versuch muss das Chromoxyd wieder ausgeglüht werden.

Besonders starke Verbrennungserscheinungen zeigten sich mit Alkohol, Holzgeist und Ammoniak, letzteres jedoch nur, wenn es in stärkster Concentration angewendet wird. Das Ammoniak erleidet so lebhafte Oxydation, dass man es sogar bequem zur Darstellung des Chromoxyds statt der oben beschriebenen Methode benutzen kann.

Um Wasserstoff zu verbrennen, muss das Oxyd sehr warm sein. Die Verbrennungserscheinungen zeigten sich mit folgenden Substanzen:

Alkohol, Aether, Chloroform, Holzgeist, Essigsäure, Theeröl, Terpenthin, Kreosot (heiss), *Ammoniak*, Oel der Orangen- und Citronenschaalen, Bergamottöl, Rosmarinöl (die letztern vier warm angewendet), Kampherdampf, Indigodampf und Naphtalindampf.

---

6) *Analyse von Brunnenwässern.*

Ch. H. Clarke und H. Medlock (*Quart. Journ. of the Chem. Soc.*) haben das Wasser des tiefen Brunnens von Westbourne-Park und Russel-Square und des artesischen Brunnens von Hanwells Irrenhaus untersucht. Der Brunnen im Westbourne-Park ist 230 F. tief und das Wasser in ihm steigt bis 120 F. unter die Oberfläche, er ist durch wechselnde Schichten von Sand

und Thon und eine Bohrröhre 15 F. tief in den Kalk getrieben. Das Wasser zur Analyse, im December 1852 gesammelt, ist klar und farblos und von angenehm erfrischendem, aber schwach salzigen Geschmack.

In der folgenden Tabelle sind die Bestandtheile in Grains für 1 Imperial-Gallone angegeben, a. aus der Sandschicht, b. aus der Kalkschicht des Brunnens.

	Westbourne-Wasser. a.	Westbourne-Wasser. b.	Russel-Square-Wasser.	Hanwell-Wasser.	
$\dot{Ca}\ddot{C}$	3,4978	3,3878	2,2519	5,1451	
$\dot{Mg}\ddot{C}$	2,1223	1,7425	0,6908	4,6746	
NaCl	17,7038	17,0205	12,8116	9,9072	
$\dot{Na}\dddot{S}$	8,2148	5,7733	9,4181	2,5980	
$\dot{Na}\ddot{C}$	4,7100	5,2200	0,7261	3,0642	
$\dot{K}\,\dddot{S}$	19,1220	21,0949	11,6213	20,0590	
$\dddot{Si}$	0,6529	0,4712	0,8037	0,1817	
$\dddot{Fe}$, $\dddot{Al}$ und $\ddot{P}$	0,3430	0,6247	0,2663	0,3217	
Organ. Substanz	0,7191	1,0502	0,7690	1,8033	
	57,0895	56,3851	48,3588	47,7548	
Freie Kohlensäure	12,583	12,5185	11,006	12,7174	(Grains i. d. Gallone
„ „	25,166	25,037	22,012	25,4348	(Cub.-Z. b. 6²/₃°C.)

---

7) *Ueber die Trennung einiger Metalloxyde.*

Zur Trennung des Kupfers von Zink und Nickel, welche mit Schwefelwasserstoff nicht genau auszuführen ist*), schlägt Flajolot (*Compt. rend.* ***XXXVI, 1090***) folgende Methoden vor:

Erste Methode. Man giesst in die siedende und mit Schwefelsäure etwas angesäuerte Lösung der Metalle eine Lösung von unterschwefligsaurem Natron; es bildet sich Schwefelkupfer, welches man auf die gewöhnliche Weise behandelt. Man vermeidet nach diesem Verfahren die Fällung der Metalle der drei ersten Classen.

---

*) Vergl. dies. Journ. Rivot und Bouquet LIV, 203 und dagegen Spirgatis LVII, 184. D. Red.

Zweite Methode. Man giesst in die Lösung der Metalle überschüssige schweflige Säure und setzt dann Jodwasserstoffsäure hinzu; es bildet sich Kupferjodür, welches man direkt wägen oder in Oxyd verwandeln kann. Man trennt so das Kupfer von Mangan, Eisen, Zink, Nickel, Kobalt, Arsen und Antimon.

Trennung des Kupfers und Quecksilbers. Man neutralisirt die Lösung mit kohlensaurem Natron, setzt dann Cyankalium im Ueberschuss hinzu. Schwefelammonium fällt aus dieser Lösung nur das Quecksilber.

Trennung des Mangans und Kobalts von Nickel und Zink. Man neutralisirt die überschüssige Säure der Lösung mit kohlensaurem Natron; man giesst überschüssiges Cyankalium hinzu und dann kohlensaures Natron. Bei der Temperatur des Siedens fällt nur kohlensaures Manganoxydul.

Es genügt hierauf das Cyanür durch Säure zu zersetzen, um das Kobalt durch kohlensaures Natron fällen zu können.

Bestimmt man das Kupfer mittelst Jodwasserstoff, so wird mit demselben Wismuth gefällt. Diese Metalle trennt man auf dieselbe Art wie Mangan von Kobalt.

---

8) *Ueber die Einwirkung des Ammoniaks auf amylschwefelsauren Kalk.*

Erhitzt man nach Berthelot (*Compt. rend. XXXVI, 1098*) amylschwefelsauren Kalk mit einer Lösung von Ammoniak in Alkohol bis zu 250°, so erfolgt eine Zersetzung mit Bildung eines Amylaminsalzes.

Dies geht aus folgenden Thatsachen hervor. Die Substanzen wurden, nachdem sie in einem verschlossenen Gefässe zwei Stunden lang erhitzt worden waren, mit Kali destillirt und die Dämpfe in einer wässrigen Lösung von Salzsäure aufgefangen. Diese Lösung wurde zur Trockne verdampft, mit kaltem absoluten Alkohol behandelt, hierauf wieder abgedampft, in Alkohol gelöst und endlich mit Platinchlorid versetzt. Die erkaltete Lö-

sung setzte Krystalle ab, welche bei der Analyse folgende Zahlen gaben:

$$C = 19{,}4$$
$$H = 5{,}2$$
$$Pt = 33{,}9$$

Die Formel:

$$C_{10}H_{13}N,\ HCl,\ PtCl_2$$

verlangt:

$$C = 20{,}5$$
$$H = 4{,}8$$
$$Pt = 33{,}6$$

Diese Zersetzung erklärt sich nach folgender Gleichung:

$$\left.\begin{matrix} C_{10}H_{11}O, SO_3 \\ CaO, SO_3 \end{matrix}\right\} + NH_3 = C_{10}H_{13}N, HO, SO_3 + CaO, SO_3.$$

Sie entspricht ganz der von **Wurtz** gemachten Zusammenstellung der Aethylalkalien und Aether. In dem vorliegenden Falle ist diese Analogie um so vollständiger, als das Amylamin, welches bis jetzt nur mittelst besonderer Aether dargestellt wurde (Cyansäure-, Bromwasserstoffäther und ähnliche), in der Zersetzung der amylschwefelsauren Salze entsteht, genau so wie die Aether in der Zersetzung der ätherschwefelsauren, amylschwefelsauren Salze etc. nach dem allgemeinen Verfahren von **Pelouze**:

$$\left.\begin{matrix} C_{10}H_{11}O, SO_3 \\ CaO, SO_3 \end{matrix}\right\} + CyK = C_{10}H_{11}.Cy + KO, SO_3 + CaO, SO_3.$$

$$\left.\begin{matrix} C_{10}H_{11}O, SO_3 \\ CaO, SO_3 \end{matrix}\right\} + NH_2.H = C_{10}H_{11}.H_2N, HO, SO_3 + CaO, SO_3.$$

Der ätherschwefelsaure Baryt bis 250° mit Ammoniak erhitzt, dann wie oben behandelt, lieferte ein zerfliessliches, in absolutem Alkohol lösliches Chlorhydrat, dessen Platinsalz bei Behandlung mit Kali ein alkalisches entzündliches Gas erzeugt. Es ist ohne Zweifel Aethylamin.

---

9) *Notizen über seltnere Mineralien und neue Fundörter im Westen von Nord-Carolina.*

Von Hunter.

(Sillim. Journ. XV, No. 45, p. 373.)

Diamant. Der erste Diamant in Nord-Carolina wurde vor einigen Jahren in den Goldwäschen der Grfsch. Rutherford gefunden. Er wog $1^1/_2$ Karat, ist gelblich gefärbt und hat die verlängerte Adamantrid - Gestalt. Im Frühjahr 1852 fand der Verf. in der Grfsch. Lincolm einen schwach grünlich gefärbten $^1/_2$ Karat schweren Diamant derselben Gestalt. Im Sommer 1852 fand sich in der Grfsch. Mecklenburg ein Diamant von $^3/_4$ Karat und fast reinstem Wasser. Einzelne kleine Diamanten wurden auch in den Goldwäschen Georgiens gefunden. Alle kamen in Alluvialboden mit abgerundeten Kieseln vor, in einigen Fällen fand der Verf. eine compacte Sandschicht, durch einen eisenhaltigen Absatz cementartig verkittet, welche er dem „Cascalho" analog betrachtet und für die wahrscheinliche Lagerstätte der Diamanten hält. So finden sich also in Nord-Amerika auf einer Erstreckung von 75 Meilen Breite und 150 Meilen Länge Diamanten in den Goldlagerstätten.

Gold wurde zuerst in den Ver.-Staaten in N.-Carolina 1799 gefunden am Fluss Meadow-Creek und daselbst von 1803 an stärker und regelmässig ausgebeutet; Reed fand den bekannten Klumpen von 28 Pfund in diesem Jahre, und in dem nächsten Stücke von 1 Unze bis 16 Pfund. Von dieser Zeit datirt das „Goldfieber" in Nord - Carolina, welches sich dann über Süd-Carolina, Virginien und Georgien verbreitete.

Korund. Vor einigen Jahren fand sich ein Geschiebe von Korund in der Grfsch. Buncombe, N.-C., welches gute Exemplare von tief blauer Farbe und sehr krystallinischer Structur lieferte. Da es ein erratischer Block war, so konnte man seinen Ursprung in den naheliegenden Gebirgen vermuthen. In der That fand der Verf. voriges Frühjahr das anstehende Gestein in der Grfsch. Gaston, Nord-Car. Der Korund, dessen Exemplare nur 3—4 Zoll Durchmesser haben, kommt daselbst mit Glimmer und Quarz vor, bisweilen in Drusen neben kleinen platten sechs-

seitigen Prismen in grosser Anzahl; einige dieser Krystalle sind zierlich mit mikroskopischen Hämatitkrystallen besetzt.

Smaragd und *Emerylit* kommen an der zuletzt erwähnten Fundstelle des Korunds in Massen von höchstens 5 — 6 Zoll Durchmesser vor, sehr zäh und schwer zu zerbrechen.

Chalcedon-Quarz findet sich in der Grfsch. Rutherford in interessanten Exemplaren. Die Krystalle sind vollständig, fast pseudomorph nach Calcit und haben im Innern Höhlungen mit Krystallen von Chalcedon. Oft sind die Höhlungen mit Wasser gefüllt, daher ihr Name „Wasser-Krystalle". Diese Flüssigkeit verflüchtigt sich jedoch gern und leicht durch unmerkliche Risse und hinterlässt ein gelbliches Pulver, bisweilen *Bergmehl* genannt.

Lazulith, zuerst 1822 im Süden der Grfsch. Lincoln entdeckt, ist jetzt reichlicher gefunden ungefähr 20 Meilen nordöstl. von der ersten Fundstätte. Er durchsetzt einen „sandigen und glimmerigen Quarz", anscheinend sein Muttergestein; gelegentlich kommt er auch in dichtem Quarz und in dreieckigen Höhlen eines röthlichen Cyanits vor. Der Fundort ist ausnehmend reich an verschiedenen Mineralien, darunter Gold, Eisen und manche sehr seltene, unter andern auch einige Varietäten von Cyanit in breiten kugeligen Massen.

Leopardit, in der Grfsch. Mecklenburg bei Charlottenstadt, neuerlich in der Grfsch. Lincoln gefunden. Er ist ein geflecktes Gestein, aus dichtem Feldspath und Quarz zusammengesetzt, die Flecken sind durch Oxyde des Mangans und Eisens verursacht. Er nimmt gut Politur an und die Einwohner von Charlottenstadt haben einen Block davon zum National-Denkmal in Washington beigesteuert.

10) *Nachträgliche Bemerkung* zu Bd. LIX, p. 238.

In der Abhandlung „Ueber die vermeintliche Umwandlung von Ammoniak in Salpetersäure" etc. von Chr. Jaffé, Bd. LIX, S. 240, fehlen Z. 21 von oben hinter „keine Spur von Reaction" die Worte: „eben so wenig trat eine solche in dem Destillate von Harn mit Phosphorsäure, *nach Genuss von 40 Grm. Salmiak gelassen*, ein".

Literatur.

Jahresbericht über die Fortschritte der reinen, pharmaceutischen und technischen Chemie, Physik, Mineralogie und Geologie. Unter Mitwirkung von H. Buff, E. Dieffenbach, C. Ettling, F. Knapp, H. Will, F. Zamminer herausgegeben von Justus Liebig und Hermann Kopp. Für 1852. Erstes Heft. Ausgegeben am 16. Juli 1853. Giessen, J. Ricker'sche Buchhandlg. 1853.

Polizeilich-chemische Skizzen von Dr. J. Gottlieb, Prof. d. Chemie am Joanneum in Gratz. I. Ueber die Zusammensetzung, Werthbestimmung und Verfälschung von Milch, Butter, Wachs, Walrath, Honig und Seife. Leipzig, Verlag der Renger'schen Buchhandlg. 1853.

Die Fortschritte der angewandten Chemie von Dr. F. L. Strumpf. Zweiter Band. Technische Chemie. Neue Folge der „neuesten Entdeckungen der angewandten Chemie". Berlin, Verlag von Th. Chr. Fr. Enslin. 1853. 8. 392 S.

Verbesserungen.

Bd. 58, Seite 473, Zeile 3 von unten statt 15°,30 C. lies 25°,30 C.
„ „ „ 477, „ 5 „ oben „ bis 1,046 „ 0,046.
„ „ „ 477, „ 8 „ unten „ Grn. „ Grm.
Dies gilt auch für alle fernere mit Grn. bezeichnete Zahlenwerthe.

---

es Dr. 1.

liche Grösse

In
von Am
S. 240,
die Wo
von Ha
miak g

Jahresb
techn
wirk
H. W
Her
1853.

Polizei
Joan
und
Leip

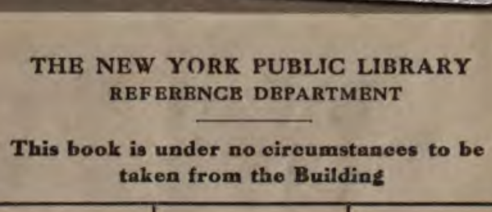
Die F
Zw
dec
Fr.

Bd.
"
"

4







THE NEW YORK PUBLIC LIBRARY
REFERENCE DEPARTMENT

This book is under no circumstances to be taken from the Building

Form 410

